



저작자표시-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

선박용 SOFC 시스템 성능 특성에 대한 탄화수소 및 알코올 연료의 영향

Influence of Hydrocarbons and Alcohol on the Marine
Solid Oxide Fuel Cell System Performance



지도교수 임 태 우

2012 년 2 월

한국해양대학교 대학원

기관시스템공학과

오 진 숙

本 論文을 吳眞淑의 工學碩士 學位論文으로 認准함.

위원장 김 명 환 (인)

위 원 길 병 래 (인)

위 원 임 태 우 (인)



2011 년 12 월 29 일

한 국 해 양 대 학 교 대 학 원

목 차

Abstract

사용기호

제1장 서론	1
1.1 연구배경	1
1.2 선박 부하 특성	3
1.3 연구 목적 및 범위	7
제2장 선박전원용 연료전지시스템 요소의 모델링	10
2.1 연료전지 셀 및 스택	10
2.1.1 고체산화물형 연료전지의 작동 원리	10
2.1.2 고체산화물형 연료전지의 종류 및 재료	12
2.1.3 고체산화물형 연료전지 셀과 스택의 출력	13
2.1.4 고체산화물형 연료전지 셀의 이론전압	14
2.1.5 손실전압	14
2.1.5.1 활성화 손실전압(ΔV_{act})	14
2.1.5.2 저항 손실전압(ΔV_{ohm})	15
2.1.5.3 농도 손실전압(ΔV_{trans})	15
2.1.5.4 기타 손실전압(ΔV_{etc})	16
2.1.6 반응량	16
2.1.7 효율 및 공기량	17
2.2 개질기	18
2.2.1 수소의 제조법(개질 방법)	18
2.2.2 외부·내부 개질시스템	18
2.2.3 수증기개질반응 및 개질을 계산	19
2.3 압축기 및 터빈	21
2.3.1 압축기	21
2.3.2 가스터빈	22
2.3.4 펌프	22
2.4 기타 MBOP	23
2.4.1 연소기	23
2.4.2 열교환기	24

2.4.3 혼합기 및 분배기	24
2.4.4 증기발생기(에코노마이저)	25
제3장 가용연료의 수증기 개질 특성	26
3.1 메탄	26
3.2 가솔린	27
3.3 디젤	29
3.4 메탄올	30
3.5 에탄올	31
3.6 DME	32
3.7 수증기 개질 특성에 대한 S/C의 영향	33
3.8 수증기 개질 특성에 대한 반응 압력의 영향	34
3.9 결과 정리	36
제4장 가용연료에 의한 SOFC시스템 모델링 및 성능 평가	37
4.1 가용연료에 의한 SOFC시스템	37
4.1.1 메탄 연료형 SOFC시스템	37
4.1.2 가솔린 연료형 SOFC시스템	45
4.1.3 디젤 연료형 SOFC시스템	55
4.1.4 메탄올 연료형 SOFC시스템	58
4.1.5 메탄올 연료형 SOFC+GT시스템	65
4.1.6 DME 연료형 SOFC시스템	76
4.1.7 대표적 연료의 성능 특성 비교	81
4.2 재순환 수증기 개질 방식과 외부 수증기 개질 방식	85
제5장 결 론	91
참고문헌	

Influence of Hydrocarbons and Alcohol on the Marine Solid Oxide Fuel Cell System Performance

JIN-SUK, OH

Department of Marine Engineering System Graduate School of
Korea Maritime University

Abstract

Global warming and air pollution are problems that all the members of the global society must take joint actions for, and ships are not an exception in this case. Ships have begun to be really regulated to curb emission of air pollutants such as Nox and Sox caused by the engine, and various countermeasures from simple mechanical manipulation of the engine to a system change of attaching new devices have been prepared.

The solutions for environmental problems such as global warming and air pollution often conflict with the economic value of pursuing high efficiency.

Thus, much interest on new engines and systems has risen that can pursue both environmental and economic values together, and one of them is the hydrogen fuel cell system. Though the hydrogen fuel cell system is an old technology, active

development of the technology is under progress to commercialize it for such uses in mobile power source, household energy supply, automobile engines, ship engines, and dispersion-type power generation.

One of the important challenges a ship faces is the eco-friendly use of energy. Therefore, a multilateral effort to raise the efficiency of ship diesel engines and reduce the discharge of air pollutants is under way. As one of its improvement measures, the application of a fuel cell system is being carefully reviewed.

One of the biggest problems when applying a fuel cell system as a power system of medium and large ships is a method of storing a lot of hydrogen fuel. The method of directly storing hydrogen fuel in a liquid or gas state should handle an ultra low temperature and a supercritical pressure, so it has many problems in terms of ship safety, handling convenience and large capacity storage. Accordingly, it seems that a method of storing the fuel in a liquid state at a normal temperature that can be easily hydrogenated depending on loads is desirable. Because LNG must be treated at a very low temperature of -162°C at the atmospheric pressure though it is a liquid fuel(hydrogen carrier) that can easily be reformed to generate hydrogen, its general use is thought to be limited except for such special ships as LNG carriers. Thus, such fuels as methanol, ethanol, DME, gasoline and diesel oil have been reviewed as liquid materials that can be stored and provide hydrogen at the atmospheric temperature and pressure. Thermal decomposition, partial oxidation and steam reforming methods are available to make hydrogen from the hydrogen carriers, but the steam reforming method is desirable for the case where efficiency is considered

important due to consumption of a large amount of fuel as shown in medium/large ships.

In this thesis, the steam reforming characteristics of various hydrogen carriers adopted as fuels for ships were evaluated on the basis of thermodynamic simulation, and on the basis of the evaluation results, the effects of the operating temperature and current density of the stack, S/C, and hydrogen fuel efficiency on the characteristics of the system were reviewed and compared through simulation and modeling on the constitution and performance evaluation of the solid oxide type fuel system (SOFC) that uses hydrocarbon and alcohol fuels.

This paper concluded the performance of a system through a simulation, obtaining the following conclusions within the calculation condition and scope. The results show that the steam reforming characteristics of both hydrocarbon fuels and ethanol appear similar and that the reaction temperature for maximal hydrogen production is near 1000K. By contrast, the reaction temperature for the maximal hydrogen production of methanol and DME appears to be as low as 500K. The results show that the cell voltage and O₂ utilization ratio are major factors on the performance of system. The efficiency of a system is largely affected by induced voltage and oxygen availability: the more these values, the more the efficiency increases. The efficiency of a system increases largely as the operating temperature of a stack increases and the current density decreases, but is not largely affected by S/C. The performance characteristics for the fuels used in characteristic comparison show a similar trend, but the induced voltage and efficiency were always small in the order of methane, methanol and gasoline although they were not a big difference.

Nomenclature

I	: 전류밀도	(A/m ²)
i	: 전류	(A)
A	: 유효반응 면적	(m ²)
V	: 셀 동작전압	(V)
E	: 셀의 이론전압	(V)
ΔV	: 손실전압	(V)
Δg	: 깁스 자유에너지 변화	(kJ/kmol)
Δh	: 반응(생성) 엔탈피 변화	(kJ/kmol)
Δs	: 반응 엔트로피 변화	(kJ/kmol · K)
T	: 온도	(K)
F	: 패러데이 상수	(-)
n	: 발생하는 전자의 몰수	(-)
P	: 각 성분의 분압	(kPa)
ΔV_{act}	: 활성화 손실전압	(V)
ΔV_{ohm}	: 저항 손실전압	(V)
ΔV_{trans}	: 농도 손실전압	(V)
ΔV_{etc}	: 기타 손실전압	(V)
E_a	: 애노드 활성화에너지	(kJ/mol)
E_c	: 캐소드 활성화에너지	(kJ/mol)
δ	: 두께	(m)
i_L	: 한계전류밀도	(A/m ²)
R_a	: 활성화 저항	(Ω)
R_{Ω}	: 옴 저항	(Ω)
R_c	: 농도 저항	(Ω)
W_{sofc}	: 스택의 전기적 출력	(kW)
W_{aux}	: 보조기기 운전을 위한 소요 동력	(kW)
W_{egen}	: 가스터빈, 스팀터빈과 같은 하이브리드 시스템의 발전 전력	(kW)
W_{comp}	: 압축기의 축마력	(kW)
W_{motor}	: 전동기의 소요 동력	(kW)

W_{turbine}	: 터빈의 축마력	(kW)
W_{gen}	: 발전기의 순 출력	(kW)
W_{st}	: 증기터빈의 출력	(kW)
H	: 엔탈피	(kJ)
ΔH	: 엔탈피 변화량	(kJ)
Δh_f	: 과냉-포화 액의 엔탈피 변화	(kJ/kmol)
Δh_{fg}	: 증발잠열	(kJ/kmol)
Δh_g	: 포화-과열 증기의 엔탈피 변화	(kJ/kmol)
K	: 평형정수	(-)
G	: 깁스에너지	(kJ)
R	: 기체정수	(-)
κ	: 단열비	(-)
MW	: 분자량	(-)
C_p	: 정압비열	(-)
m	: 유량	(kmol)
m_f	: 물의 질량유량(증기 발생량)	(kmol)
η_{mech}	: 기계효율	(-)
η_{motor}	: 모터효율	(-)
η_e	: 전기적 효율	(-)
HC_{fuel}	: 연소 엔탈피	(kJ)
λ_e	: 부하분담율	(-)

제 1장 서론

1.1 연구배경

자원의 고갈과 환경오염의 문제는 에너지 자원의 절약과 친환경적 사용을 요구하고 있다. 신재생에너지의 개발, CO₂ 배출저감, 대기오염물질의 배출 규제 등은 이제 육상만의 문제가 아니며 해상에서 활동하는 많은 선박에 있어서도 조만간 해결되어야 할 중요한 과제 중의 하나이다 [1]. 육상의 수송장치인 자동차는 거의 100% 내연기관을 동력장치로 하고 있으나 최근 전기를 사용하는 동력장치로 패러다임이 변하고 있고 이를 개발하기 위한 세계적 자동차 메이커들의 치열한 경쟁이 일고 있다. 한편 조선 및 선박 동력발생장치 산업계도 고효율과 친환경이라는 문제의 해결을 위해 다양한 방법을 모색 중에 있다. 즉, 저유황유의 사용, 폐열회수 장치, 연소가스 후처리장치, NG의 사용 등 다양한 방법을 검토하고 있다. 그러나 이들 방법들의 대부분은 비용 증가, 효율 감소 등을 동반하므로 채택이 쉽지 않다. 특히, 기존의 중·대형 선박용 디젤 엔진은 자동차 엔진과는 다르게 상당히 효율이 높아(약 40~45%) 이를 대체할 후보 장치들의 등장을 억제하고 있다. 즉, 기존의 장치보다 효율이 높으면서도 친환경적인 동력장치를 찾다보니 대안의 폭이 좁아지고 있다는 것이다. 일반적으로 지구 온난화와 대기오염과 같은 환경적 문제를 해결하기 위한 방법들은 고효율의 추구라는 경제적 가치와 상충하는 경우가 많다. 따라서 환경과 경제적 가치를 함께 추구할 수 있는 새로운 엔진 및 시스템에 대한 관심이 높아지고 있으며 그 중의 하나가 수소연료전지시스템이다. 연료전지는 이미 전기를 동력원으로 하는 차세대 자동차용 동력장치로 개발이 진행되어 상업화의 진입단계에 있는 장치이다. 최근 선박에 의한 대기오염물질 배출에 대한 규제가 강화되면서 국내외적으로 연료전지시스템을 차세대의 친환경 선박 동력장치로서 신중히 검토하기 시작하고 있다. 이 분야에 대한 개발은 전통적으로 해양산업의 강국인 유럽에서 가장 빠르게 진행되고 있으며 일부 그룹은 해상 시운전 단계를 밟고 있다. 또한 이런 장치와 기체연료를 선박에서 채용할 수 있도록 IMO의 국제적 규정도 마련되고 있다. 살펴보

면 유럽은 연료전지 선박에 대한 기술적 우위를 선점을 위하여 차근차근히 계획을 진행해 가고 있는 듯하다. 최근 연료전지 기술 강국 중의 하나인 일본에서도 연료전지 선박 개발에 대한 중장기적인 계획을 발표한 바 있다. 이들 국가를 보면 한 때 조선과 선박장치 산업계의 강국들로서 후발주자인 한국, 중국에 이들 산업을 빼앗긴 나라들이다. 이들 국가들은 친환경성으로 인한 선박기술 패러다임의 변화로부터 연료전지 선박을 빼앗긴 조선과 선박 장치산업의 재탈환을 위한 계기로 인식하고 있는 듯하다.

전술한 바와 같이 선박용 연료전지시스템은 고효율과 친환경성을 동시에 달성할 수 있는 시스템으로서 차세대 친환경 선박의 동력장치의 대안으로 부상할 가능성을 예고되고 있다. 그러나 선박용 연료전지시스템(참조 fig. 1.1)에 대한 구체적인 연구 결과를 찾기 힘들며 특히 중·대형 선박을 대상으로 하는 경우는 더욱 그러하다.

중·대형선박의 동력장치로 연료전지시스템을 채용할 경우 가장 큰 문제점 중의 하나로 예상되는 것은 다량의 수소연료 저장 방식이다. 수소를 극저온의 액체 상태로 또는 초고압의 기체 상태로 저장하는 방식은 안전성, 간편성, 용량성의 측면에서 바람직하지 못하며 수소의 흡장 금속을 이용하는 금속 수소화물(metal hydride) 저장 방식 또한 큰 중량과 충전 등의 문제를 야기한다. 따라서 부하에 따라 쉽게 수소화할 수 있는 상온 액체상태의 연료 저장 방식이 가장 적합한 방식이라 생각된다. 수소화가 쉬운 액체연료(수소운반체)로는 탄화수소계와 알코올계 연료가 있으며 이들 연료에 의한 선박용 연료전지시스템의 특성에 대한 보고도 많지 않다[2].

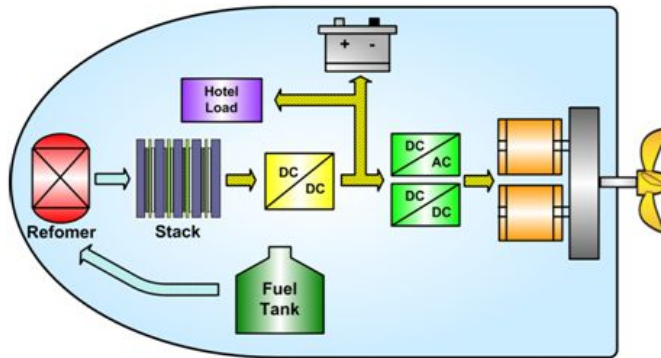


Fig. 1.1 연료전지선박의 추진 방식 개념도

1.2 선박 부하 특성

선박 부하는 선박을 추진하기 위한 부하와 선내의 각종 장치들을 작동시키기 위한 전원용 부하(전원부하)로 나뉜다. 추진동력을 발생하는 장치를 메인엔진(주기관)이라 칭하고 전원동력은 발전원동기라 한다. 이와 같이 내연기관을 주기관으로 하는 대부분의 선박들은 추진부하 및 전원부하 장치를 별개로 하여 선박기관시스템을 구성하고 있다. 최근 일부 LNG선이 전기추진(발전 원동기로 전기를 만들어 모터를 구동하여 추진하는 방식)의 통합 동력시스템을 채용하곤 있지만, 기계식 추진인 전통적인 선박의 경우에는 단일의 대형 원동기가 추진과 전원 부하 모두를 감당하는 것은 전원부하 만을 필요로 하는 저부하 운전(정박, 계류 등)과 고장으로 인한 선박 안전 등에 문제가 있기 때문에 추진부하 및 전원부하 장치를 분리하여 시스템을 구축하는 것이 일반적이다. 선박의 크기와 종류에 따라 조금씩 다르긴 하지만 중대형 상선의 경우 주기관 1대, 발전원동기 3대의 구성으로 되어 있다. Fig. 1.2은 디젤기관을 주기관으로 하는 일반적 선박 기관실의 장치 배치도를 보여준다. Fig. 1.3는 선박의 동력부하(추진 및 전원 부하)의 특성을 운항시간별로 나타낸 것으로 선박의 동력부하는 크게 정박 부하(Load of port condition), 입·출항 부하(Load of stand-by condition), 항해 부하(Load of sea condition), 황천 부하(Load of rough-sea condition)로 분류된다. Fig.

1.4의 정박 부하는 선박이 항구나 부두에 정지하여 계류되어 있는 경우에 대한 동력부하를 말하며 추진을 위한 동력이 필요 없으므로 선내에 필요한 전원만을 공급하는 상태의 부하를 의미한다. 이때의 부하는 전적으로 발전 원동기가 맡게 되며 부하율은 다소간 변화하지만 급격한 변동은 거의 없는 시기이다. Fig. 1.5의 입·출항 부하는 선박이 부두나 계류지에서 출항을 위하여 추진동력을 사용하기 시작하는 단계의 부하를 의미하며 Fig. 1.3에서처럼 부하의 변동이 극심한 시기이다. 이는 추진을 위해 주기관의 사용 및 정지가 빈번한 때문으로 기관실의 모든 장치들이 비정상적 상태(시간에 대하여 온도, 압력, 출력 등이 변동하는 상태)에 있게 된다. 이때 다소 전원부하의 변동이 있긴 하지만 안전상 발전 원동기를 병렬 운전하기 때문에 대당 전원부하의 변동률은 그다지 크지 않게 된다. Fig. 1.6의 항해 부하는 선박이 출항하여 외해(Open Sea)에서 정속도로 항해하는 단계의 부하로서 추진부하의 급격한 변동은 없으며 정밀한 정속도 제어를 위한 소폭의 출력 변화만이 존재하게 된다. 이때 전원부하도 추진부하와 마찬가지로 큰 변동이 없는 시기이다. Fig. 1.7의 황천 부하는 해상 상태가 불순하여 추진기(Propeller)가 심하게 공전(Racing)하는 경우의 부하상태로서 추진기의 급격한 부하변동에 따라 주기관의 부하가 단시간(1~3초)에 크게 출렁이게 된다. 그러나 이때의 전원부하 변동은 추진부하와는 다르게 그다지 크지 않다.

상기의 정박 부하, 입·출항 부하, 항해 부하, 황천 부하로 구분한 선박 부하특성 분석에서 전원부하는 다소간의 변동 폭을 가지고 상승과 하강을 반복하는 특성을 보이지만 추진부하와 같은 급격한 부하 변동은 없다. 그러나 일부 대형 탱크선의 하역작업과 같은 대형 펌프를 운전하는 경우에는 예외적인 경우도 있으나 본 연구 대상으로 하는 일반적인 선박에 있어서는 급격한 부하변동을 예외적인 상황으로 다룰 수 있을 것이다.

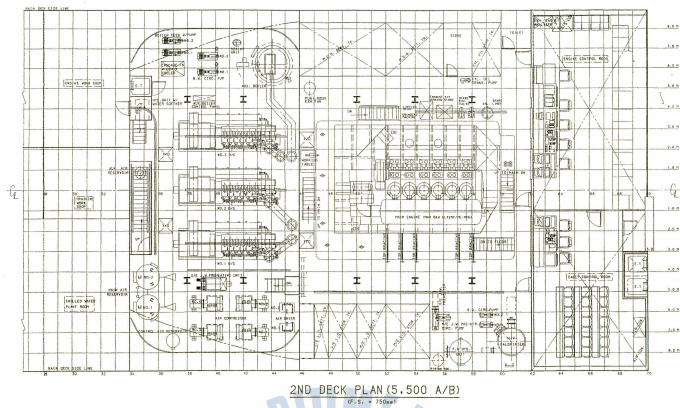


Fig. 1.2 선박 기관실 장치 배치도

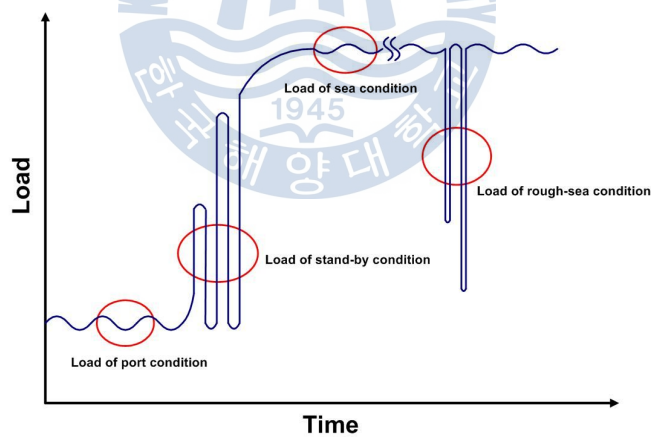


Fig. 1.3 선박 동력부하 종류



Fig. 1.4 정박 부하



Fig. 1.5 입·출항 부하



Fig. 1.6 항해 부하

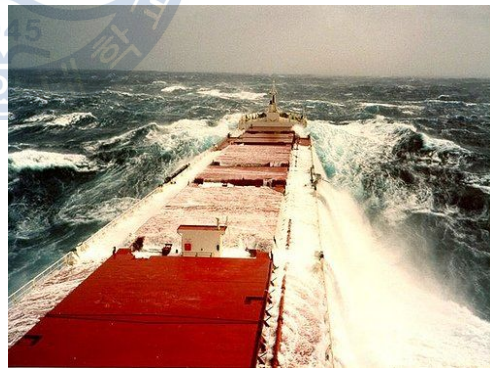


Fig. 1.7 황천 부하

1.3 연구 목적 및 범위

전술한 바와 같이 연료전지가 경제적이면서도 친환경적인 새로운 선택동력시스템으로서 국내외적 주목을 받고 있는 가운데 중·대형 선박용으로서 연료전지시스템에 적합한 수소운반체는 무엇인지, 그 시스템은 구성과 성능은 어떠한지에 대한 검토가 요구된다. 따라서 본 논문에서는 시뮬레이션 모델링을 통하여 다양한 가용 연료에 대한 수증기 개질 특성을 파악하고 이 연료들을 채용한 연료전지시스템의 성능 특성을 검토하고자 한다. 성능 평가에는 스택의 작동온도(COT)와 전류밀도(CD), S/C(Steam/Carbon ratio, 수증기 몰수/연료 중 탄소 몰수), 수소연료 이용률이 셀 유기전압, 산소 이용률, 시스템 효율, 소요 동력 및 출력, 각부 온도에 미치는 영향을 평가한다.

1.2에서 기술한 전원부하는 추진부하와 같은 급격한 부하 변동은 없지만 다소간의 변동 폭을 가지고 상승과 하강을 반복하는 부하 특성을 보인다. 추진부하를 포함한 급격한 부하변동에 대해서는 특성에 부합하는 적절한 대응시스템이 구축되어야 하겠지만 본 연구의 범위는 단계적 개발의 초기 단계로 Fig. 1.8과 같은 전원용 연료전지시스템으로 한정한다. 하지만 여기에서 검토된 전원용 연료전지시스템은 추진용 또는 전 부하용 시스템의 개발에도 상당 부분 반영되리라 생각된다.

Table 1.1은 연료전지의 종류 및 특성에 대하여 정리한 것이다. 현재 산업화를 목표로 주로 검토되고 있는 연료전지의 종류는 고분자전해질형(PEMFC), 용융탄산염형(MCFC), 고체산화물형(SOFC)이며 PEMFC는 저온형, MCFC, SOFC는 고온형으로 분류되고 있다. PEMFC, MCFC는 이미 성숙된 기술로 상업화 단계에 있으나 SOFC는 성장적 기술 단계로 그 가능성은 MCFC 보다 커서 멀지 않은 미래에 MCFC를 대체하게 될 것으로 일반적인 평가를 받고 있다. 즉, 부가적으로 CO₂를 다루어야 하는 MCFC 보다 시스템이 간단하며, 전해질이 고체이므로 사용이 편리하고, 모든 연료전지 중에서 가장 효율이 높다는 측면에서 SOFC는 유망한 미래의 고온형 연료전지로 확고한 자리를 구축해 가고 있다[3]. 소형 선박은 동력장치의 설치공간이 협소하며 짧은 항행거리와 자주 입·출항하는 부하특성이 있으므로 PEM 타입 연료전지와 개질기 없이 수

소 연료를 직접 저장하는 시스템 방식이 보다 합리적으로 보인다. 그러나 본 연구에서는 중·대형 선박의 전원용으로서 연료전지시스템을 고려하고 있으므로 공간성과 부하특성, 효율, 장래성을 고려하여 연료전지로 SOFC를 그리고 직접 수소의 저장 대신 수소운반체를 사용하는 개질형 시스템 방식을 채택하였다.

중·대형 선박용 수소운반체는 안전성과 저장성이 좋아야 한다. 육상의 연료전지시스템에 주로 사용되는 탄화수소계 및 알코올계 연료들이 저인화점 가연성 기체연료 및 액체연료(Flammable gas and liquid fuels with low flash points)에 속하므로 선박 법제상 당장 수소운반체로서 활용은 어렵지만 현재 IMO의 PSC에서 IGF code를 제정 중에 있으므로 장차 사용이 허용될 것으로 보고 검토를 진행한다. 따라서 본 논문에서 다루는 수소운반체는 중·대형 선박의 연료전지시스템에 적합한 LNG, 가솔린, 디젤, 메탄올, 에탄올, DME이다.

수소운반체로부터 수소를 만드는 방식에는 열분해, 가스화, 부분산화, 수증기 개질 등이 있으나 중·대형 선박과 같이 분해를 위한 고온의 확보가 어렵고, 다량의 연료를 소비하여 효율이 중시되는 경우에는 수증기 개질이 바람직하므로 본 연구에서는 수소제조에 탄화수소계 및 알코올계 연료를 수소운반체로 하는 수증기 개질법을 채택하였다.

Table 1-1 The kinds and character of Fuel Cell

Fuel Cell type	Electrolyte	Mobile Ion	Operating Temperature	Catalyst	Efficiency
AFC	Potassium Hydroxide	OH^-	50~200℃	Platinum	50~60%
PEMFC	Proton Exchange Membrane	H^+	30~100℃	Platinum	50~60%
PAFC	Phosphoric Acid	H^+	~220℃	Platinum	70~80% with heat recovery
MCFC	Molten Carbonate	CO_3^{2-}	~650℃	Electrode Material	70~85% with heat recovery
SOFC	Solid Oxide	O^{2-}	600~1000℃	Electrode Material	70~85% with heat recovery

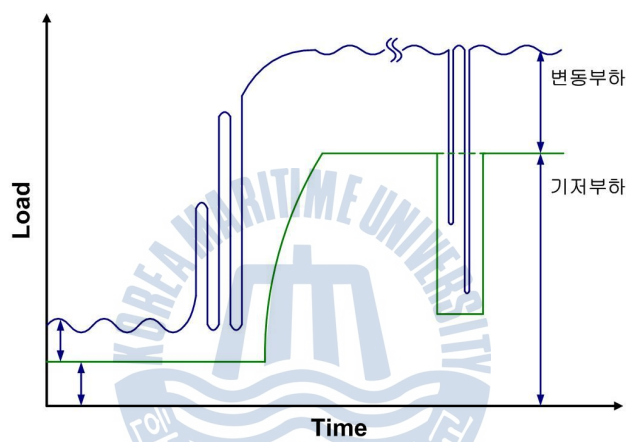


Fig. 1-8 base-load station of the fuel cell for high temp.

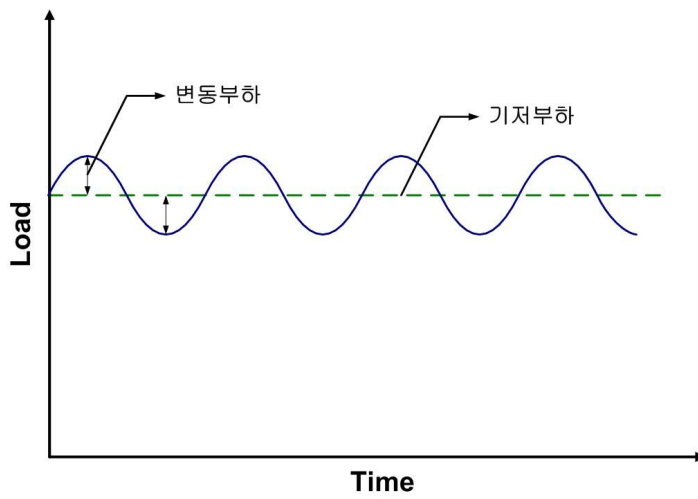


Fig. 1-9 Load sharing(1)

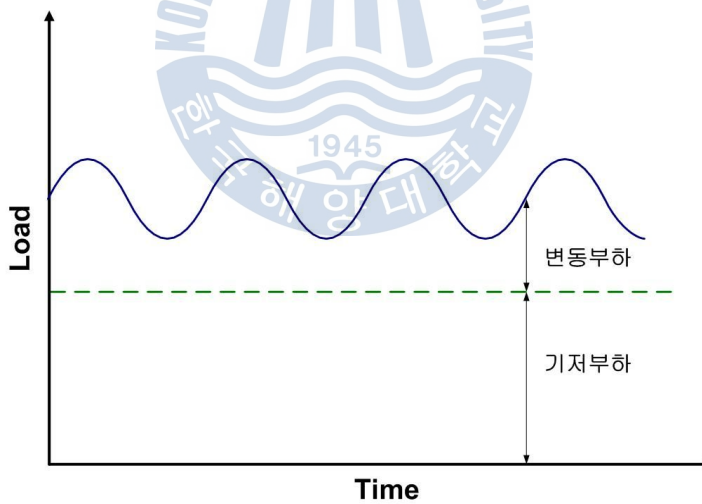


Fig. 1-10 Load sharing(2)

제2장 선박전원용 연료전지시스템 요소의 모델링

2.1 연료전지 셀 및 스택

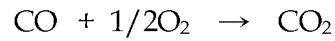
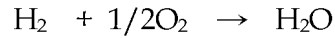
2.1.1 고체산화물형 연료전지의 작동 원리

Fig. 2-1은 대표적인 연료전지의 작동원리를 보여주는 모식도이다. PEMFC의 경우 애노드(연료극)에 공급된 연료인 수소는 전극과 전해질의 계면인 촉매층에서 전기화학반응을 통하여 양자와 전자로 분리되며 수소 양이온(양자, H^+)은 촉매층에서 전해질을 가로질러 이동하게 되고 캐소드의 전해질과 전극의 계면에서 산소와 외부회로(애노드-부하-캐소드)를 거쳐 온 전자와 결합하여 물로 변한다. 결국 아래와 같이 수소와 산소가 반응하여 물로 변하는 산화과정을 통하여 엔탈피 변화의 일부(깁스에너지 변화)를 유효한 전기적 에너지로 변환하는 과정이다[3].



SOFC의 경우는 그림에서와 같이 캐소드에 공급된 산소(공기)가 전극과 전해질의 계면인 촉매층에서 전자와 결합하여 산소 음이온으로 되고 산소 음이온은 전해질을 거쳐 애노드의 계면에서 수소 또는 일산화탄소와 결합하여 수증기 또는 이산화탄소로 변화되며 이 과정에서 분리된 전자는 외부회로를 거쳐 캐소드로 이동하게 된다. 결국 아래와 같이 수소 또는 일산화탄소가 산소가 반응하여 수증기 또는 이산화탄소로 변하는 산화과정을 통하여 엔탈피 변화의 일부(깁스에너지 변화)를 유효한 전기적 에너지로 변환하는 과정이다.





SOFC와 PEMFC 작동원리의 차이점을 비교해 보면 이온이 산소 음이온과 수소 양이온이라는 점, 이온의 흐름 방향이 반대이며, 생성물인 물 또는 수증기가 만들어지는 곳이 다르며, 연료로서 일산화탄소의 사용 여부, 작동 온도 또한 크게 다르다. 유사점으로는 전해질이 둘 다 고체라는 것이나 PEMFC의 전해질(polymer)은 충분히 수화되어 있지 않으면 이온 전도성이 상실되거나 크게 떨어지는 특징이 있어 작동되는 전해질이 순수 고체 상태라 보기도 어렵다. 이와 같이 종극적인 반응 결과는 동일하지만 그 과정과 상태는 판이하게 다른 특징이 있다.

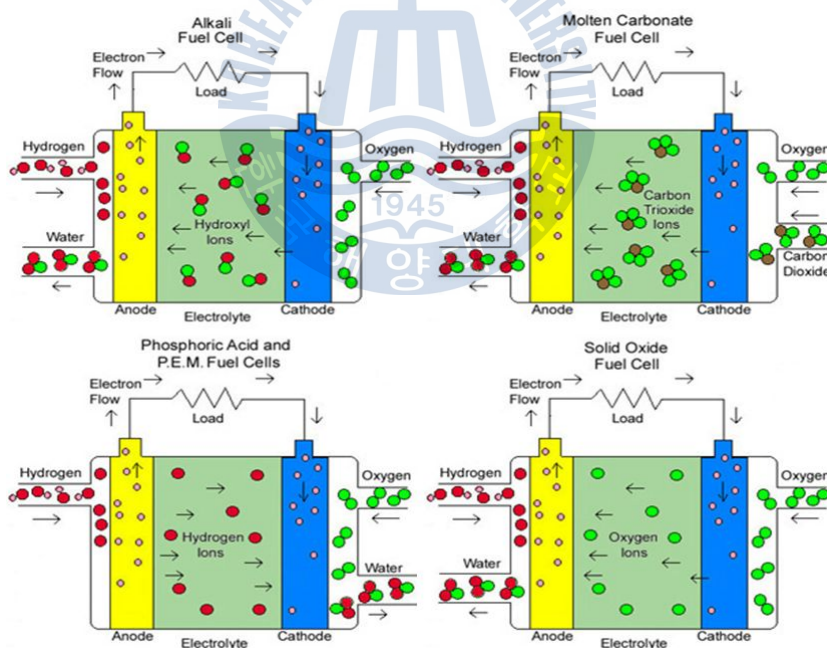


Fig. 2-1 the kinds and principle of Fuel Cell

2.1.2 고체산화물형 연료전지의 종류 및 재료

SOFC의 종류는 Table 2-1과 같이 온도, 외형, 지지체 등으로 분류된다. 고온형은 효율이 높으나 고온성 재료를 사용해야 하므로 가격이 비싸지고 안전성에 주의해야 하는 단점이 있고 중온형과 저온형은 저온재료 사용을 통한 가격 경쟁력 및 안전성 차원에서 개발 중인 타입으로 현재 상업화를 위해 내세울 수 있는 기술단계는 아니다. 외형에 따라 분류되는 평판형, 원관형, 평관형 등은 다양한 모양으로 개발이 진행되고 있으며 개발의 주안점은 콤팩트와 안전성으로 대용량과 가격적인 측면에서 현재로는 평판형이 유리한 것으로 보인다. 즉, “얼마나 셀을 크게 만들고, 많이 적층할 수 있는가”가 기술의 방향을 좌우할 것이다. 평판형은 평판형과 원관형의 장점을 복합한 것이나 아직 정착된 기술단계라고 보기는 어렵다. 지지체에 따른 종류들은 작동 온도와 외형에 크게 영향을 받아 선택이 결정된다.

SOFC는 세라믹을 기반 재료로 하고 있으며 전해질에는 YSZ(yttria-stabilized zirconia), LSGM(LaSrGaMgo), 애노드는 Ni-YSZ, Cu-YSZ 그리고 캐소드에는 LSM(strontium-doped lanthanum manganite), LSF, LSCF 등의 재료가 사용되고 있으나 효율이 높고 가장 일반적으로 사용되는 재료는 YSZ, Ni-YSZ, LSM이다. 앞으로 안정적이며 효율이 높고 또한 폭 넓은 온도 범위에서 사용될 수 있는 다양한 재료들이 개발되어 나오겠지만 현 단계에서는 가장 일반적으로 사용되는 재료를 중심으로 검토한다. 그러나 본 기술연구개발사업에서 개발된 결과들은 일부 파라메타 수정과 첨부로 다양한 종류와 재료에 대한 검토도 가능하다.

Table 2-1 Classification of SOFC

분류	종 류
온도	고온형(800-1000℃), 중온형(650-800℃), 저온형(650℃ 이하)
외형	평판형(Planar type), 원관형(Tubular type), 평관형(Flat Tubular type)
지지체	전해질 지지체형, 애노드 지지체형, 캐소드 지지체형

2.1.3 고체산화물형 연료전지 셀과 스택의 출력

연료전지 셀 출력은 아래의 식으로 계산한다.

$$W = I \cdot V = (i \cdot A) \cdot V$$

적층된 스택의 출력은 셀 출력에 적층 수를 곱하고 적층으로 인한 약간의 손실을 반영하여 산출한다. 스택의 설계자는 출력에 합당한 최적의 셀 크기와 적층수를 결정해야 하며 사용되는 목적, 환경, 효율 등의 요소에 따라서 다양하게 만들 수 있다(참조 그림 3-2). 현재의 기술수준에서 SOFC의 전류밀도는 PEMFC 보다 작고 MCFC 보다 높은 3000~5000 A/m² 정도의 사용 범위를 갖고 있다. 그리고 유효 반응면적은 많은 진전을 보고 있긴 하지만 수백 cm² 정도로 MCFC와 비교하여 상당히 작다. 따라서 대용량의 출력은 적층 수 즉, 출력 전압이 크게 좌우하게 된다.

셀의 출력 전압은 아래와 같이 산출한다.

$$V = E - \Delta V$$

셀의 이론전압은 열역학적으로 예상된 개회로전압이며 실제 유기되는 전압은 이론전압에서 활성화, 저항, 농도 등에 의한 손실전압을 빼면 구해진다.

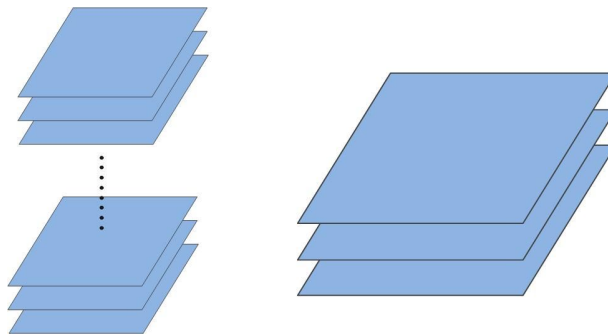


Fig. 2-2 Construction of the Fuel Cell stack

2.1.4 고체산화물형 연료전지 셀의 이론전압(개회로전압)

아래의 식은 열역학적으로 셀의 개회로전압을 등온과정에서 유도한 식이다.

$$E = -\frac{\Delta g}{nF}, \quad \Delta g = \Delta h - T \cdot \Delta s$$

또한 셀의 개회로전압은 온도 및 압력, 혼합가스 조성(농도)에 따라 변화하며 아래 식으로 계산된다.

$$\begin{aligned} \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 &\rightarrow \text{H}_2\text{O} & E_{\text{H}_2} &= E_T + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \\ \text{CO} + 1/2\text{O}_2 &\rightarrow \text{CO}_2 & E_{\text{CO}} &= E_T + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{CO}_2}} \end{aligned}$$

2.1.5 손실전압

셀의 동작전압은 아래의 식으로 산출된다.

$$V = E_{\text{H}_2, \text{CO}} - \Delta V_{\text{act}} - \Delta V_{\text{ohm}} - \Delta V_{\text{trans}} - \Delta V_{\text{etc}}$$

2.1.5.1 활성화 손실전압(ΔV_{act})

전극과 전해질 계면에서 전기화학반응을 일으키기 위해서는 활성화 에너지가 요구되며 이로 인한 전압강하를 활성화 손실전압이라고 한다. 활성화 손실전압의 계산에 인용되는 일반적인 식으로는 타펠(Tafel), 버틀러-볼머(Butler-Volmer), 아헨바흐(Achenbach)의 식 등이 있으나 본 기술연구개발사업에서는 전기저항의 개념으로 정리된 편리한 식인 아헨바흐의 식을 사용하였다. 아래에 애노드의 수소, 일산화탄소에 의한 그리고 캐소드에서의 활성화 저항을 나타내었다.

$$\frac{1}{\Omega_{a,H2}} = D_{a,H2} \frac{2F}{RT} \left(\frac{P_{H2}}{P^o} \right)^m \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\frac{1}{\Omega_{a,CO}} = D_{a,CO} \frac{2F}{RT} \left(\frac{P_{CO}}{P^o} \right)^m \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\frac{1}{\Omega_c} = D_c \frac{4F}{RT} \left(\frac{P_{O2}}{P^o} \right)^m \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

여기에서 $E_a=110$ kJ/mol, $E_c=160$ kJ/mol 또한 계수 $D_{a,H2}$, $D_{a,CO}$, D_c 는 각각 2.13×10^8 , 2.98×10^8 , 1.49×10^{10} A/m² 이고 m 은 0.25이다. 물론 셀의 각 요소 재료가 달라지면 이 계수들은 수정되어야 한다.

2.1.5.2 저항 손실전압(ΔV_{ohm})

저항 과전압은 전극에서의 전자이동 및 전해질에서의 이온이동에 대한 저항으로 발생하는 손실을 말하며 전기 저항식(Ω_{ohm})과 저항률(ρ)에 관한 다음의 식으로부터 산출한다.

$$\Delta V_{ohm} = i \cdot \Omega_{ohm}, \quad \Omega_{ohm} = \rho \cdot \delta$$

$$\rho_a = 0.00298 \exp(-1392/T)$$

$$\rho_c = 0.008114 \exp(600/T)$$

$$\rho_e = 0.00294 \exp(10350/T)$$

여기에서 δ 는 상기의 계수들은 재료에 따라 달라진다.

2.1.5.3 농도 손실전압(ΔV_{trans})

농도 과전압은 전해질과 전극 사이의 반응영역에서 반응물질이 소모됨에 따라 농도가 변화하는 것에 기인하는 손실로 아래와 같은 한계전류밀도 모델로부터 계산한다. 해석적 계산을 위해서는 다공질 층에 대한 매우 복잡한 열, 유동 및 물질 보존 식을 풀어야 하나 제작 설계용이 아닌 성능 평가용인 본 논문에서는 아래의 모델로도 충분하다고 판단한다. 여기에서 한계전류밀도(i_L)는 9000 A/m²로 하였다. 물론 개발되는 재료 및 구성에 따라 한계전류밀도는 바뀔 수 있다.

$$\Delta V_{trans} = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

2.1.5.4 기타 손실전압(ΔV_{etc})

실제 연료전지 셀과 스택에는 전류 누수, 연료 투과 등으로 인한 기생 손실이 발생하며 이것은 기존의 출력 전류(i)에 기생 손실전류($i_{parasitic}$)를 더하여 취급하므로써 손실을 고려할 수 있다.

$$i_{gross} = i + i_{parasitic}$$

또한 적층으로 인한 손실은 저항 손실전압의 일종으로 다룰 수 있다.

2.1.6 반응량

Fig. 2-3(a)는 수소와 일산화탄소의 반응에 의한 셀의 출력을 모식화한 것이다. 그리고 Fig. 2-3(b)는 연료에 의한 애노드 및 산소에 의한 캐소드의 농도 저항을 총괄적으로 표시하여 간략히 한 것이다. 그림으로부터 연료극의 수소와 일산화탄소는 각각의 반응에 의하여 유기되는 셀 전압이 동일해야 하므로 이로부터 주어진 출력에 대한 각각의 반응량(i_{H_2} , i_{CO})을 산출할 수 있다. 여기에서 수소의 반응량은 애노드 출구에서 제어되는 수소연료 이용률에 의하여 결정된다.

$$V = (E_{H_2} - i_{H_2} \cdot R_{a,H_2}) - i(R_{\Omega,a} + R_{\Omega,e} + R_{\Omega,c}) - i \cdot R_{a,O_2} - i \cdot R_{c,a \sim c}$$

$$V = (E_{CO} - i_{CO} \cdot R_{a,CO}) - i(R_{\Omega,a} + R_{\Omega,e} + R_{\Omega,c}) - i \cdot R_{a,O_2} - i \cdot R_{c,a \sim c}$$

$$(E_{H_2} - i_{H_2} \cdot R_{a,H_2}) = (E_{CO} - i_{CO} \cdot R_{a,CO})$$

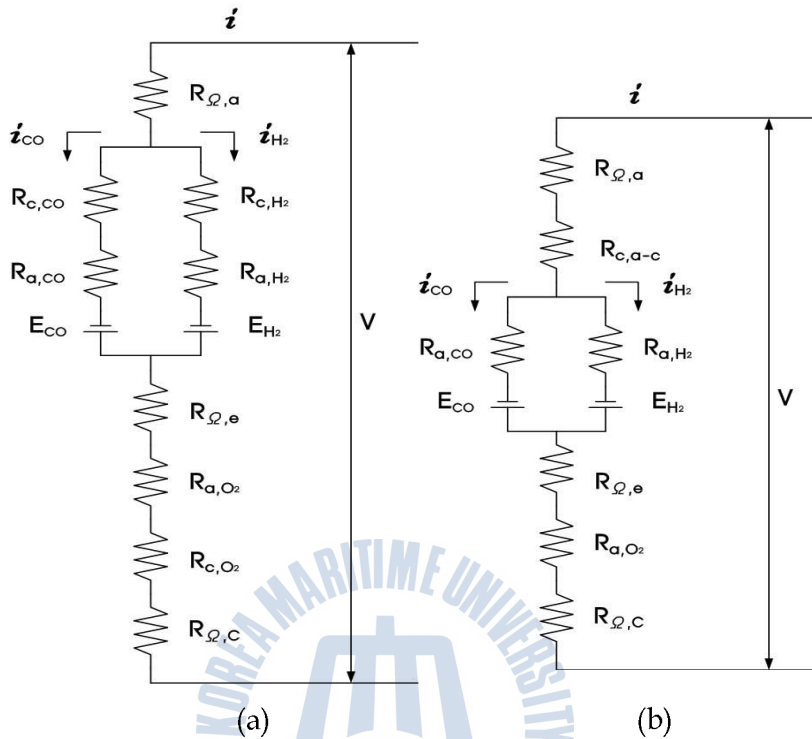


Fig. 2-3 Fuel Cell resistance model

2.1.7 효율 및 공기량

반응 연료량(H_2 , CO)에 따른 전류량에 2-1-5항의 전압과 직교류 변환 효율을 곱하면 스택의 전기적 출력(W_{sofc})이 산출된다. 시스템의 전기적 효율(η_e)은 연료(메탄, 메탄올, DME 등)의 저위발열량($HC_{CH_4, CH_3OH, DME}$) 기준의 아래 식으로 정의된다. 총 효율(η_t)은 에코노마이저에서 회수된 열에너지와 급수펌프의 동력을 출력 및 소요 동력으로 포함시켜 계산 것이다.

$$\eta_e = \frac{W_{sofc} + W_{egen} - W_{aux}}{HC_{CH_4, CH_3OH, DME}}$$

캐소드에 공급되는 반응용 산소량 즉 공기량은 스택의 냉각을 위해

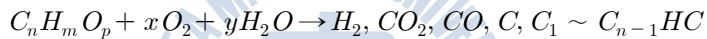
공급해야 할 공기량 보다 훨씬 작으므로 소요되는 공기량은 아래와 같은 스택에서의 에너지 밸런스 식으로부터 그 양을 계산한다.

$$(\Delta H_a + \Delta H_c) - HC_{H_2 + CO} - W_{sofc} = 0$$

2.2 개질기

2.2.1 수소의 제조법

탄화수소계 또는 알코올계 연료로부터 수소를 제조하는 일반적인 방법은 수증기 개질(Steam Reforming, SR), 부분산화 개질(Partial Oxidation, POX), 자열 개질(Autothermal Reforming, ATR) 등이 있으며 반응과정은 아래와 같다[4].



SR	$x = 0$	$\Delta H \gg 0$
POX	$y = 0$	$\Delta H \ll 0$
ATR		$\Delta H \sim 0$

그러나 열원의 폭 넓은 사용(예, 지역 열원 공급 등)이 제한되고 보일러를 보조적 장치로 사용해야 되는 중대형 선박 기관시스템의 상황과 고열원을 활용하여 SOFC의 효율을 높이기 위해서는 SR이 다양한 연료의 개질법으로 보다 합리적이라 판단된다.

2.2.2 외부·내부 개질시스템

메탄을 연료로 할 경우 수소를 제조하는 개질기를 스택의 내부에 둘 수 있는 내부개질(Internal Reforming, IR)이 가능하다. 즉 내부개질은 SR에서 필요한 열원을 셀의 비가역과정으로 발생하는 열원의 일부를 사용하므로 냉각부하가 줄어 전기적 효율이 크게 상승하는 효과 외에도 개질용 수증기가 필요 없고(DIR의 경우) 개질률 또한 높다는 장점이 있다. 그러나 탄소 침적, 예비 개질기 설치 필요, 스택의 불균일한 온도 분포 등을 고려한 안전성의 면에서 큰 장점은 희석되며 메탄 이외의 연

료에는 사용할 수 없으므로 다양한 연료를 사용할 필요가 있는 선박용의 개질 방식으로는 외부 개질형(External Reforming, ER)이 더욱 적합하다 하겠다.

2.2.3 수증기 개질반응 및 개질을 계산

Fig. 2-4는 수증기 개질기의 개념도이다. 그림에서처럼 기체화된 탄화수소계 또는 알코올계 연료가 적당한 비율(S/C)로 수증기와 혼합, 주어진 온도와 압력에서 개질반응이 진행되고, 주된 생성물인 수소, 일산화탄소, 이산화탄소 그리고 미반응 연료 및 수증기가 개질기 출구로 토출된다[5].

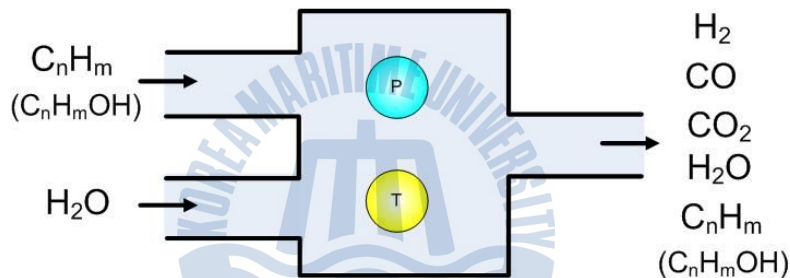


Fig. 2-4 Layout of steam reforming

주어진 S/C, 온도와 압력 하에서 수소운반체의 수증기 개질에 의한 혼합가스 조성은 평형정수(K)와 깁스에너지(G)의 관계인 다음의 화학평형식으로부터 계산하였다.

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

평형정수는 반응식에 따라 달라지며 대표적인 개질반응 평형정수(K_r)와 전이반응 평형정수(K_s)는 다음과 같다.

$$K_r = \frac{P_{H_2}^{(n + \frac{m}{2})} \cdot P_{CO}^n}{P_{C_nH_m} \cdot P_{H_2O}^n}$$

$$K_s = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}$$

생성 혼합가스 조성에 대한 계산과정을 후술하는 메탄 연료를 예로 들어 설명하면 아래와 같다. 메탄에 대한 개질반응과 전이반응의 화학 평형식은 다음과 같이 정리된다.

$$K_r = \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{RT}\right)$$

$$K_r = \frac{P_{H_2}^3 \cdot P_{CO}}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}}$$

$$\Delta G_r = G_{CO} + 3G_{H_2} - G_{CH_4} - G_{H_2O}$$

$$K_s = \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{RT}\right)$$

$$K_s = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}$$

$$\Delta G_s = G_{CO_2} + G_{H_2} - G_{CO} - G_{H_2O}$$

여기에서 동시반응인 이들 반응의 생성 혼합가스 조성에 대한 계산 방법은 다음과 같다. 먼저 주어진 초기 계산 조검으로부터 개질반응이 평형상태에 도달하는 생성물의 몰농도를 구하고 이들이 동시에 전이반응도 만족해야하므로 전이반응이 평형상태에 도달하는 생성물의 몰농도를 재차 구한다. 이들 생성물 조성에 대한 결과는 다시 개질반응과 전이반응의 반복적 수렴 계산에 반영되어 두반응을 동시에 만족하는 생성물의 조건을 찾는다. 즉, 반응들이 서로 평형상태에 도달할 때까지의 수렴 계산을 반복한다. 실제 개질가스 조성과의 이론 개질가스 조성과의 차를 온도어프로치로 나타내나 700℃ 이상의 고온에서는 그 오차가 20℃ 이하로 크지 않다.

개질률 계산 방법은 다음과 같다.

$$\text{개질률} = \frac{\text{총 연료량} - \text{개질후 남은 연료량}}{\text{총 연료량}}$$

2.3 압축기 및 터빈

2.3.1 압축기

압축기의 성능평가를 위한 요소 기술은 압축기 출구온도와 소요 축마력 계산이다. 압축기 출구온도(T_o)는 유체의 종류, 입구 온도(T_i), 압축비 ($P_o/P_i=R$), 단열 효율(등엔트로피 효율= η_c)에 따라 아래의 식으로 계산된다.

$$T_o = T_i \left(1 + \frac{R^{(\kappa-1)/\kappa} - 1}{\eta_c} \right)$$

$$(\kappa-1)/\kappa = \frac{R}{MW \cdot C_p}$$

여기에서 단열효율이란 압축기에서 발생하는 여러 가지 손실 등을 감안한 압축기의 실제 일에 대한 이론 일(등엔트로피 일)의 비를 말하며 메이커에 따라서도 달라질 수 있다. 압축기 출구온도는 압축비가 클수록, 단열효율이 작을수록 높아진다.

압축기의 축마력(W_{comp})은 유체의 종류, 유량(m), 출구 온도에 따라 아래의 식으로 결정된다.

$$W_{comp} = m \cdot C_p \cdot (T_o - T_i)$$

즉, 압축기의 축마력은 유량이 많고 출구온도가 높을수록 커진다. 초대형을 제외하고 대부분의 압축기들은 전동기에 의하여 구동되므로 전동기의 소요 동력(W_{motor})은 기계효율(η_{mech}), 모터효율(η_{motor})을 고려하여 다음과 같이 계산한다.

$$W_{motor} = W_{comp} / (\eta_{mech} \cdot \eta_{motor})$$

2.3.2 가스터빈

터빈의 성능평가를 위한 요소 기술은 터빈 출구온도와 발생 축마력 계산이다. 터빈 출구온도(T_o)는 유체의 종류, 입구 온도(T_i), 압력비 ($P_o/P_i=R$), 단열 효율(등엔트로피 효율= η_t)에 따라 아래의 식으로 계산된다.

$$T_o = T_i \left(1 - \eta_t + \frac{\eta_t}{R^{(\kappa-1)/\kappa}} \right)$$

여기에서 단열효율이란 이론 일(등엔트로피 일)에 대한 터빈에서 발생하는 여러 가지 손실 등을 감안한 압축기의 실제 일의 비를 말한다.

터빈의 축마력($W_{turbine}$)은 유체의 종류, 유량(m), 출구 온도에 따라 아래의 식으로 결정된다.

$$W_{turbine} = m \cdot C_p \cdot (T_i - T_o)$$

즉, 터빈의 축마력은 유량이 많고 출구온도가 낮을수록 커진다. 터빈에 의하여 구동되는 발전기의 순 출력(W_{gen})은 전달과정의 기계효율(η_{mech})과 발전기 효율(η_{gen})을 고려하여 다음과 같이 계산한다.

$$W_{gen} = W_{turbine} \cdot \eta_{mech} \cdot \eta_{gen}$$

2.3.4 펌프

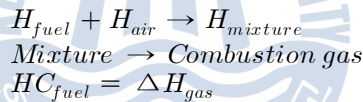
펌프는 주어진 유량(V)과 승압(ΔP)의 곱과 각종 효율(η_p =펌프효율, η_{mech} =기계효율, η_{motor} =모터효율)을 고려하여 아래와 같이 구한다. 펌프의 출구온도의 변화는 송출 유체가 액체인 관계로 중요하지 않다.

$$W_{pump} = V \cdot \Delta P / (\eta_p \cdot \eta_{mech} \cdot \eta_{motor})$$

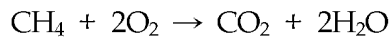
2.4 기타 MBOP

2.4.1 연소기

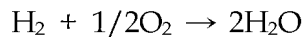
시스템의 성능평가를 위하여 요구되는 연소기의 중요한 요소 기술은 연소가스의 조성 and 연소기 출구온도의 계산이다. 연소가스의 조성은 완전연소를 가정하여 물질 보존으로부터 출구온도는 엔탈피 보존으로부터 아래와 같은 순서로 계산한다. 즉, 연료와 산화제에 의한 혼합물의 평균 온도($H_{mixture}$ 로부터 산출)를 계산하고, 이 온도에서 반응이 전부 진행된다고 가정하여 연소가스의 조성 and 연소 엔탈피(HC_{fuel})를 산출한다. 그리고 연소 엔탈피는 연소가스의 현열 상승 분과 같으므로 최종 연소가스의 출구온도가 이로부터 결정된다.



여기에서 연소 엔탈피는 반응과 생성 물질들의 비열, 생성 엔탈피로부터 수식화가 가능하다. 예를 들면 아래와 같다.



$$HC_{CH_4} = -806,495.66 + 15.888T - 8.492 \times 10^{-3}T^2 - 4.091 \times 10^{-6}T^3 + 2.166 \times 10^{-9}T^4$$



$$HC_{H_2} = -238,965.346 - 9.6036T - 1.8803 \times 10^{-3}T^2 + 3.3749 \times 10^{-6}T^3 - 8.4497 \times 10^{-10}T^4$$

상기의 계산에서 완전연소라는 가정이 논란의 대상이 될 수 있으나 저분자량 탄화수소계 기체연료와 과잉된 산화제(공기)를 사용하는 연료

전지시스템의 경우에는 무리가 없을 듯하다.

2.4.2 열교환기

시스템의 성능평가를 위해 열교환기에서 결정되어야 할 요소는 각 열매 출구온도의 계산이다. 열교환기에서는 최대 수열 가능한 열량($T_{h,i}-T_{c,i}$)에 대한 실제 수열량($T_{c,o}-T_{c,i}$)의 비율을 나타내기 위하여 아래와 같은 온도효율($\eta(T)$)이 사용된다.

$$\eta(T) = \frac{(T_{c,o} - T_{c,i})}{(T_{h,i} - T_{c,i})}$$

여기에서 $T_{h,i}$ =고온측 입구온도, $T_{c,o}$ =저온측 출구온도, $T_{c,i}$ =저온측 입구온도 이다. 즉 $T_{c,o}$ 는 $T_{h,i}$ 이상으로 될 수 없다. 온도 효율은 시스템의 설계자가 정하며 온도 효율이 증가할수록 열교환기의 외형과 전열면적은 커지게 된다. 따라서 온도효율은 주어지며 이로부터 에너지보존의 아래 식과 각 물질들의 비열 식으로부터 고온 및 저온 유체의 출구온도가 계산된다.

$$\Delta H_h = \Delta H_c$$

2.4.3 혼합기 및 분배기

시스템의 배관에는 관이 합해지거나 나누어지는 부분이 존재하며 이것으로 인한 각 지관에서의 열·물질에 대한 계산이 요구된다. 이젝터와 같은 합지관인 혼합기는 반응이 없다는 전제하에 물질 보존과 에너지 보존으로부터 혼합 후의 온도를 계산하는 것이 중요하다. 혼합기 출구온도 계산은 아래와 같다.

$$H_{in1} + H_{in2} \rightarrow H_{mixture}$$

여기에서 H_{in1} =분지관1에서의 엔탈피, H_{in2} =분지관2에서의 엔탈피,

H_{mixture} =합지관에서의 엔탈피이다.

분지관인 분배기는 온도변화는 없지만 분지의 상태에 따라 유량이 변하게 된다. 분지관에서의 유량은 밸브 등으로 제어되는 조건이므로 분지율에 따라 각 지관의 유량을 계산하면 된다.

2.4.4 증기발생기(에코노마이저)

에코노마이저는 시스템에서 발생하는 폐열을 이용하여 과열·포화 증기를 만드는 장치로 주어진 고열원의 입·출구온도로부터 증기 발생량이 다음과 같이 계산된다.

$$\Delta H_{gas} = m_f \cdot (\Delta h_f + \Delta h_{fg} + \Delta h_g)$$



제3장 가용연료의 수증기 개질 특성

다양한 연료의 수증기 개질 특성에 대한 검토 방법은 2.2절에서 상기 하였으므로 설명을 생략한다. 본 연구에서 검토한 연료(수소운반체)는 메탄(CH_4), 가솔린, 디젤유, 메탄올(CH_3OH), 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 그리고 합성연료인 DME(CH_3OCH_3)이나, 다성분 혼합유인 가솔린과 디젤유에는 이들의 대용연료로 주로 사용되는 이소옥탄(C_8H_{18})과 헥사데케인($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$)으로 평가하였다[6-11].

3.1 메탄

메탄 수증기 개질의 주반응은 아래와 같은 개질반응과 전이반응으로 이루어진다.

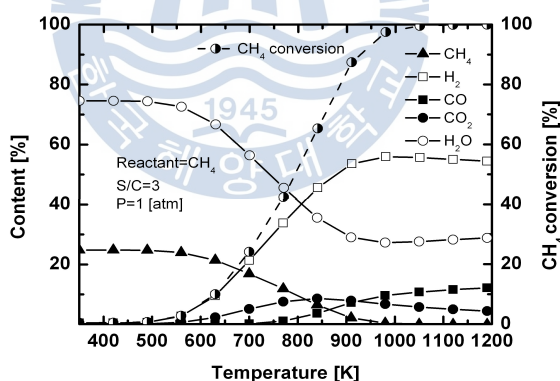
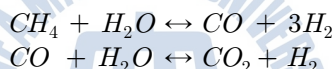


Fig. 3-1 Equilibrium composition and conversion rate for methane steam reforming

Fig. 3-1는 1 atm, S/C(수증기/탄소 비)=3에서 메탄의 개질률과 개질 가스 물 생성률을 반응온도에 대하여 나타낸 것이다. 그림으로부터 개질률 95% 이상을 유지하기 위해서는 반응온도가 970 K 이상 되어야 함을 알 수 있다. 또한 그림에서 수소의 생성률은 개질반응의 진행에

따라 메탄의 개질률과 연동되어 반응온도와 함께 증가하며 반대로 수증기는 감소한다. 또한 이산화탄소의 생성률은 전이반응의 영향으로 반응온도가 높아짐에 따라 증가하나 일정 온도를 정점으로 전이반응이 억제되기 시작하여 점차 감소한다. 한편 일산화탄소의 생성률은 이산화탄소의 생성률 거동과 반대로 나타난다. 따라서 1000 K 이상의 영역에서 수소의 생성률이 다소 감소하는 것은 전이반응의 억제로 일산화탄소가 늘어난 만큼의 영향이 나타나기 때문이다. 그림에서 수소의 최고 생성률 부근에서 일산화탄소의 생성률도 높게 나타남을 알 수 있다. 이와 같이 일산화탄소가 다량 함유된 개질 가스는 일산화탄소를 전기화학반응에 활용할 수 있는 SOFC나 MCFC와 같은 고온형 연료전지의 연료로는 적합하지만 일산화탄소에 의한 강한 피독성을 보이는 PEMFC와 같은 저온형 연료전지의 연료로는 부적합하며 일산화탄소를 제거하기 위한 별도의 후처리 장치가 필요하게 된다.

3.2 가솔린

상온·상압 하에서 기체 상태인 메탄과 달리 액체 상태인 가솔린은 휘발성이 있긴 하지만 취급이 간편하여 선박용 수소운반체 연료로서 적합하다 하겠다. 가솔린의 대용연료로 사용한 이소옥탄(C_8H_{18})의 수증기 개질 반응에는 탄소의 연쇄적 고리들에 의하여 복잡한 많은 부반응들이 참여하지만 주된 반응은 아래와 같은 이소옥탄 개질반응과 전이반응, 일산화탄소와 이산화탄소의 메탄화 반응으로 이루어진다.

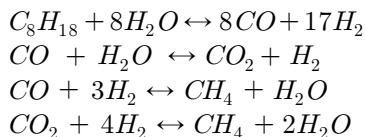


Fig. 3-2는 메탄과 같은 조건 하에서 가솔린의 개질 결과를 나타낸 것이다. 그림으로부터 이소옥탄의 개질반응은 메탄과 비교하여 보다 낮은 온도영역에서 그리고 급격하게 진행됨을 알 수 있다. 이것은 개질반응

생성 깃스 자유에너지의 변화에서 이소옥탄이 메탄보다 낮은 온도영역에서 그리고 큰 기울기로 변하기 때문이다. 또한 그림은 550 K 이상의 반응온도에서 이소옥탄의 개질률은 95% 보다 높음을 알 수 있다. 그러나 이소옥탄 개질률의 상승은 즉시 수소 생성률의 증가에 반영되지 않으며 개질온도 보다 높은 온도 영역에서 서서히 증가하는 수소 생성률의 거동을 보인다. 이것은 개질반응과 전이반응의 진행으로 증가되어야 할 수소가 일산화탄소와 이산화탄소의 메탄화 반응의 반응물로 사용되어 수소의 생성이 억제되기 때문이다. 따라서 수소의 생성률은 반응온도의 증가와 함께 메탄화 반응이 감소하면서 증가하기 시작하므로 최고 수소 생성률에 해당하는 반응온도는 메탄 연료의 경우와 비슷하게 된다. 이산화탄소와 일산화탄소의 거동은 메탄의 수증기 개질에서 기술한 바와 같다.

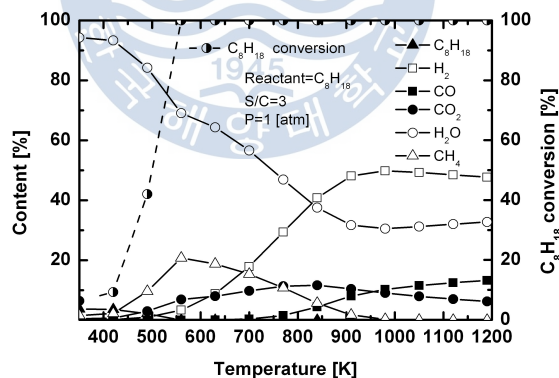


Fig. 3-2 Equilibrium composition and conversion rate for gasoline steam reforming

3.3 디젤

디젤유는 가솔린보다 휘발성이 적고 상온·상압 하에서 액체 상태이며 현재 선박유로서 널리 사용되고 있는 연료인 만큼 선박용 수소운반체로의 채용 가능성이 높다. 디젤유의 대용연료로 사용한 헥사데케인($C_{16}H_{34}$)의 수증기 개질 반응은 가솔린의 경우와 같이 헥사데케인 개질 반응과 전이반응, 일산화탄소와 이산화탄소의 메탄화 반응으로 이루어진다.

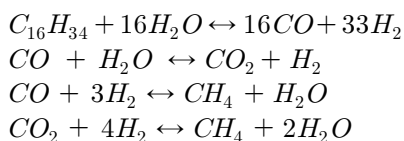


Fig. 3-3은 메탄과 같은 조건 하에서 디젤의 개질 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 헥사데케인의 증발온도인 560 K 이하의 자료는 비교를 위해 참고로 나타낸 것이다. 그림으로부터 헥사데케인의 개질 거동 특성은 이소옥탄의 경우와 대단히 유사함을 알 수 있다.

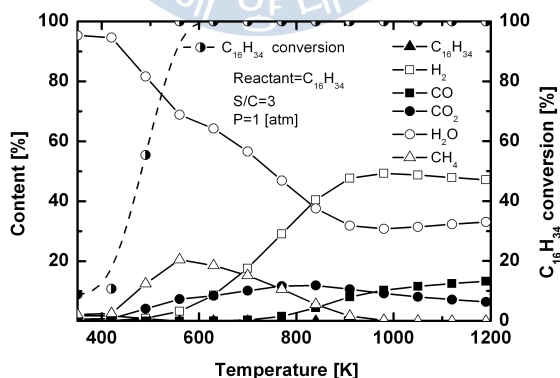


Fig. 3-3 Equilibrium composition and conversion rate for diesel steam reforming

3.4 메탄올

메탄올(MeOH, CH₃OH)은 약간의 독성과 부식성을 제외하면 상온·상압에서 액체 상태일 뿐 아니라 메탄보다 수소화 개질에 더 용이하다는 장점을 가지고 있다. 메탄올 연료에 의한 수증기 개질의 주반응은 분해 반응과 전이반응으로 이루어진다. 메탄올 수증기 개질에 주로 사용되는 구리 기반의 촉매는 메탄화 반응에 대하여 비활성이므로 낮은 온도 영역에서도 메탄이 없는 개질가스가 조성된다.

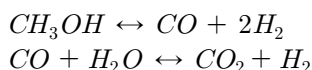


Fig. 3-4은 S/C=3, 반응압력=1 atm의 조건에서 MeOH의 개질률과 개질가스 몰 조성을 반응온도에 대하여 나타낸 것이다. 그림으로부터 메탄올의 개질반응은 본 연구에서 검토하고 있는 탄화수소계 연료인 메탄, 가솔린, 디젤유와는 다르게 200℃ 근방의 낮은 온도영역에서 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 그리고 반응온도에 대한 수소 농도의 증가는 개질률의 증가와 연동하고 있다. 또한 낮은 온도 영역에서 빠른 진행을

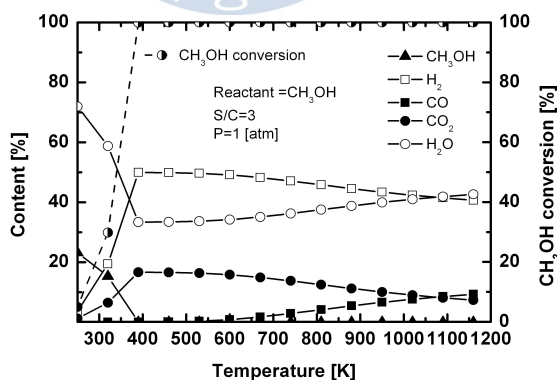


Fig. 3-4 Equilibrium composition and conversion rate for methanol steam reforming

보이는 전이반응의 영향으로 수소의 최고 생성률이 형성되는 반응온도 부근에서 일산화탄소의 농도는 낮게 그리고 이산화탄소의 농도는 높게 나타난다. 이것은 메탄, 가솔린, 디젤 연료가 수소의 최고 생성률이 형성되는 반응온도 부근에서 일산화탄소의 농도도 높게 나타나는 것과 대별된다. 즉, 메탄을 연료는 수증기 개질기에서 높은 수소의 생성률과 함께 일산화탄소 생성률이 낮으므로 저온형 연료전지시스템에서 일산화탄소를 위한 후처리과정이 필요 없거나 크게 축소될 수 있음을 나타낸다.

3.5 에탄올

에탄올(C_2H_5OH) 연료는 독성으로 인한 메탄올의 단점을 보완하면서 상온·상압 하에서 액체 상태이기 때문에 선박용 연료전지시스템의 연료로 적합하다. 그러나 현재로서는 타 연료보다 에탄올의 가격이 월등히 비싸다.

에탄올 연료에 의한 수증기 개질의 주반응은 에탄올 개질반응, 전이반응 그리고 일산화탄소와 이산화탄소의 메탄화 반응으로 이루어진다. 에탄올 수증기 개질반응은 C-C 결합으로 인한 복잡한 다수의 부반응이

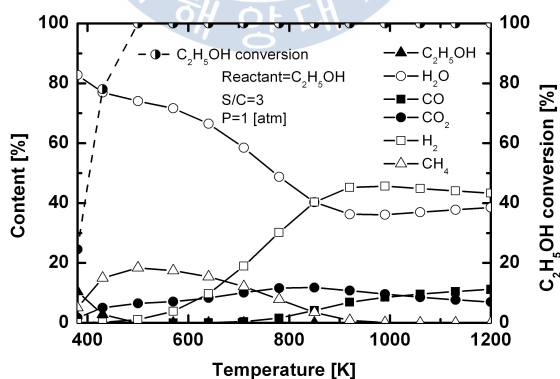


Fig. 3-5 Equilibrium composition and conversion rate for ethanol steam reforming

동반되나 여기에서는 간략히 아래의 주반응만을 다룬다.

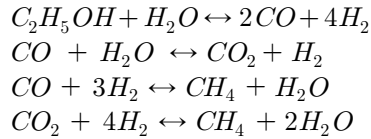


Fig. 3-5은 위의 메탄올과 같은 조건하에서 에탄올의 개질률과 개질가스 물 조성을 반응온도에 대하여 나타낸 것이다. 그림으로부터 에탄올의 개질 반응온도는 메탄올의 것보다는 다소 높게 나타나지만 탄화수소계인 메탄, 가솔린, 디젤유보다는 낮음을 알 수 있다. 일산화탄소와 이산화탄소의 메탄화 반응의 진행으로 가솔린과 디젤유처럼 수소의 생성률은 메탄화 반응이 감소되는 고온의 영역에서 증가하기 시작한다. 따라서 에탄올은 메탄올과 비교하여 수소의 최고 생성률이 형성되는 반응온도가 높게 나타난다.

3.6 DME

DME(CH_3OCH_3)는 물리적 특성이 LPG와 유사하고 세탄가가 Diesel과 비슷하여 LPG, Diesel 대체 연료로 주목을 받고 있으며 탄소-탄소 연결이 없어 매연의 발생이 없는 청정연료이다. 또한 곡물을 사용하여 연료화 하는 에탄올은 경제적 측면에서 바람직하지 않으나 DME는 MeOH의 성질을 그대로 가지고 있으며 독성이 없어 선박용 액체연료로 더욱 적합하다 하겠다. DME 수증기 개질의 주반응은 아래와 같은 DME 분해반응, MeOH 분해반응과 전이반응으로 이루어진다.

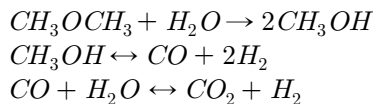


Fig. 3-6는 DME의 개질 결과를 나타낸 것으로 개질률 95% 이상을 유지하기 위해서는 반응온도가 500 K 이상 되어야 함을 알 수 있다.

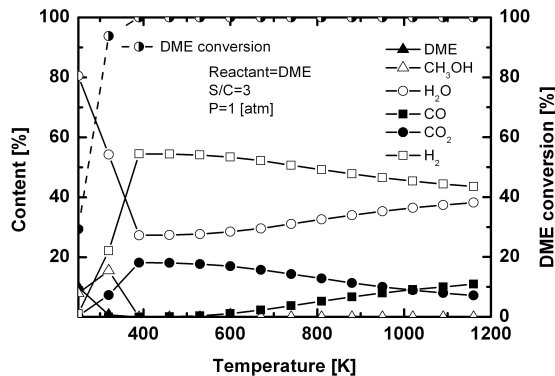


Fig. 3-6 Equilibrium composition and conversion rate for DME steam reforming

DME의 개질반응은 메탄올 연료보다 다소 낮은 반응온도 영역에서 진행되나 중간 생성물인 메탄올에 의하여 수소나 일산화탄소의 생성 거동이 지배되기 때문에 DME의 수증기 개질 결과는 메탄올 연료와 유사하게 나타난다.

3.7 수증기 개질 특성에 대한 S/C의 영향

Fig. 3-7은 수증기 개질에 미치는 S/C의 영향을 검토한 것으로 이소옥탄의 수증기 개질에 의한 수소와 일산화탄소의 몰 조성을 반응온도에 대하여 나타낸 것이다. 그림으로부터 같은 반응온도에 대하여 수소 생성률은 S/C의 증가와 함께 크게 늘어남을 알 수 있다. 이것은 2.2.3에서 기술한 화학평형식과 평형정수식으로부터 알 수 있듯이 S/C의 증가에 따라 개질반응과 전이반응이 촉진되기 때문이다. 또한 S/C의 증가와 함께 빠른 개질반응의 진행으로 수소의 최고 생성률에 해당하는 반응온도도 점차 낮아짐을 알 수 있다. S/C에 의한 수소와 일산화탄소의 생성률 변화의 결과를 종합해 보면 수소의 최고 생성률에 해당하는 반응온도 이하의 영역에서는 빠른 개질반응에 의한 결과가 지배적으로 나타나며, 수소의 최고 생성률에 해당하는 반응온도 이상의 영역에서는 전이반응

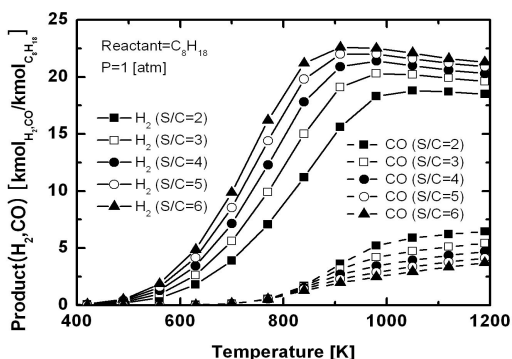


Fig. 3-7 Equilibrium composition of H_2 and CO at different S/C for octane steam reforming

의 촉진에 의한 결과가 지배적으로 나타나고 있다. 본 연구에서 검토하고 있는 다른 연료들에 대한 S/C의 영향들도 그림과 유사한 경향을 보여준다.

3.8 수증기 개질 특성에 대한 반응 압력의 영향

Fig. 3-8 수증기 개질에 미치는 반응압력의 영향을 검토한 것으로 이 소옥탄의 수증기 개질에 의한 수소와 일산화탄소의 몰 조성을 반응온도에 대하여 나타낸 것이다. S/C의 영향과는 반대로 반응압력의 증가와 함께 수소의 생성률은 크게 감소함을 알 수 있다. 또한 반응압력의 증가와 함께 개질반응이 억제되어 수소의 최고 생성률에 해당하는 반응온도가 점차 올라감을 알 수 있다. 이것은 S/C의 영향과 마찬가지로 화학 평형식과 평형정수식으로부터 그 결과를 예측할 수 있다. 전이반응은 반응물과 생성물의 몰 수가 같으므로 압력에 의한 영향은 나타나지 않는다. 따라서 같은 반응온도에 대한 수소 생성률의 변화는 모두 개질반응의 진전과 관련하고 있다. 이것은 Fig. 3-9 결과에서 확인된다. Fig. 3-9 수증기 개질에 미치는 반응압력의 영향을 검토한 것으로 메탄올의 수증기 개질에 의한 수소와 일산화탄소의 몰 조성을 반응온도에 대하여

나타낸 것이다. 수소의 최고 생성률에 해당하는 반응온도 이상의 영역에서 즉, 개질반응의 영향이 소멸된 영역에서 반응압력에 따른 수소와 일산화탄소의 생성률에 변동이 나타나지 않는다. 이것은 전술한 바와 같이 전이반응은 반응압력의 영향을 받지 않기 때문이다. 본 연구에서 검토되고 있는 다른 연료들에 대한 반응압력의 영향들도 Fig. 3-7, 8 유사한 경향을 보여준다.

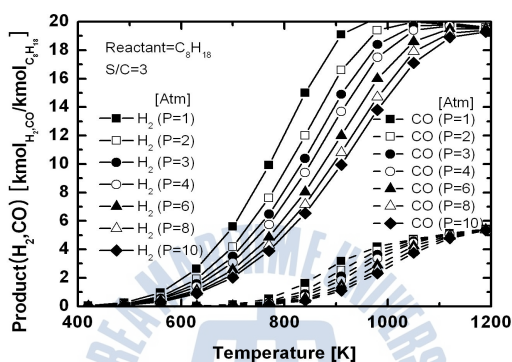


Fig. 3-8 Equilibrium composition of H_2 and CO at different pressure for octane steam reforming

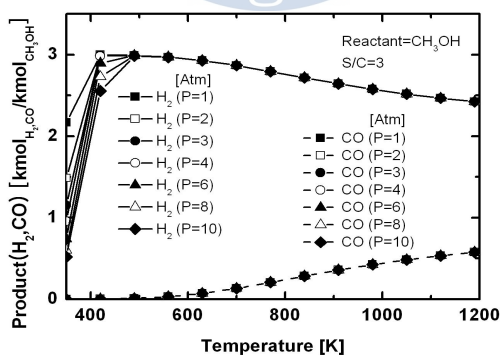


Fig. 3-9 Equilibrium composition of H_2 and CO at different pressure for methanol steam reforming

3.9 결과 정리

본 절에서는 연료전지시스템 구조화 및 성능 평가에 대한 연료적 측면의 기초적 자료를 마련하기 위하여 메탄, 가솔린, 디젤유, 메탄올, 에탄올, DME와 같이 선박용 연료로 채용 가능한 수소운반체들에 대한 수증기 개질의 열역학적 특성을 시뮬레이션으로 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 메탄은 반응온도의 증가에 따라 연료의 개질률, 수소 및 일산화탄소 생성률이 연동하여 증가되며 수소의 최고 생성률에 해당하는 반응온도는 1000 K 근방이다.

(2) 가솔린의 대용연료인 이소옥탄과 디젤유의 대용연료인 헥사데케인은 동일한 수증기 개질 특성은 보이며 메탄 보다 낮은 반응온도에서 개질반응이 진행되나 메탄화 반응의 촉진으로 수소의 생성률은 연료의 개질률과 함께 증가하지 않으며 중간 생성물인 메탄에 의하여 지배된다.

(3) 메탄올과 DME는 유사한 수증기 개질 거동을 보이며 검토된 연료들 중에서 수소의 최고 생성률에 해당하는 반응온도가 가장 낮다. 또한 수소의 최고 생성률이 형성되는 반응온도 부근에서 일산화탄소의 생성률도 낮게 나타난다.

(5) 에탄올은 개질온도는 메탄올, DME 보다는 높고 메탄, 가솔린, 디젤유보다는 낮지만 중간 생성물인 메탄에 의하여 수소의 생성 거동이 지배된다.

(6) S/C의 증가는 개질반응과 전이반응을 촉진시켜 수소의 생성률을 높이며 수소의 최고 생성률에 해당하는 반응온도를 낮추고 일산화탄소의 생성률도 감소시킨다.

(7) 반응압력의 증가는 개질반응에 큰 영향을 미치며 수소의 생성률을 낮추고 수소의 최고 생성률에 해당하는 반응온도를 높인다.

제4장 가용연료에 의한 SOFC시스템 모델링 및 성능 평가

4.1 가용연료에 의한 SOFC 시스템

본 절에서는 전술한 다양한 연료에 대한 SOFC시스템을 구성하고 시뮬레이션 모델을 사용하여 그 시스템의 성능 특성을 검토하고 있다. 모든 시스템은 연료극 출구에 포함된 다량의 수증기를 재활용하는 재순환 수증기 개질방식을 채용하고 있으며 공기극 공급 공기온도는 일정(COT-200K)으로 유지되고 있다.

4.1.1 메탄 연료형 SOFC시스템

(1) 시스템 구성

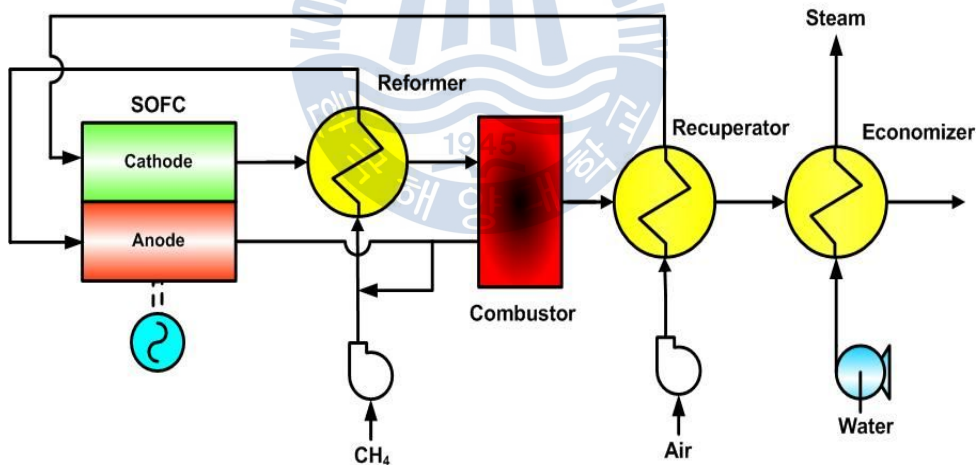


Fig. 4-1 Layout of methane fueled SOFC system

Fig. 4-1은 메탄 연료형 SOFC시스템의 구성도이다. 대형선박에서는 동력장치의 효율이 중요한 설계 변수가 되므로 작동온도는 높지만 고효율인 고체산화물형 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)를 동력발생

장치로 채용하고 NG를 수소 제조용 연료로 하였다. 개질방식으로는 시스템의 효율과 수증기 재활용의 견지에서 수증기 개질방식으로 하였다. 또한 연료개질은 셀 내의 불균일한 온도분포 형성에 따른 열적피로와 충격을 완화하고 탄소생성의 위험성을 경감하기 위하여 내부개질의 여러 장점에도 불구하고 외부개질방식을 채택하였으며 CO가 연료로 사용 가능하므로 별도의 전이반응기는 설치하지 않았다. 공간 확보가 어려운 선박의 특수성을 고려하여 개질용 수증기는 스택 연료극(애노드) 출구 가스에 포함된 수증기를 재순환하여 사용하였으며 다량의 물을 저장해 둘 공간이 필요 없고 또한 별도의 증발 및 수 처리 장치도 요구되지 않는다. 수증기 개질반응은 흡열반응이며 고온에서 연료의 개질률이 높기 때문에 개질기를 스택 공기극(캐소드) 출구에 설치하여 높은 온도의 스택 폐열을 활용함과 아울러 연소기에서 내구성을 초과하는 온도영역이 형성되지 않도록 하였다. 안전이 우선시되는 선박용 시스템의 요구에 따라 셀 내의 불균일한 온도분포 형성에 따른 열적피로와 충격을 완화하기 위하여 스택에 공급되는 연료 온도를 스택 작동온도의 200℃ 이내로 하고 공기극 입구온도는 스택 작동온도-200 K로 하였다. 열교환기 등 부속 장치들은 재료의 열 내구성을 고려하여 950℃를 한계 최대온도로 하였다. 아울러 스택 작동온도는 최대 1000℃로 하였다. 저장탱크로부터 송출된 메탄가스는 스택 연료극 재순환 가스와 혼합되어 개질기로 보내어진다. 수소는 개질기에서 메탄과 수증기가 반응하여 생성되며 개질된 가스에는 수소 이외에도 일산화탄소, 이산화탄소, 수증기 및 미개질된 소량의 메탄도 포함되어 있다. 고농도의 수소가스가 포함된 개질 가스는 셀의 연료극으로 공급된다. 공기는 전기화학반응용 산소의 공급과 셀 냉각용으로 사용되며 송풍기와 예열기를 거쳐 셀의 공기극으로 보내어진다. 셀의 연료극에서 수소와 일산화탄소는 공기극과 전해질 층을 거쳐 온 산소이온과 전기화학 반응하며 수증기와 이산화탄소를 생성하고 전자를 방출한다. 스택에 공급된 잉여의 공기는 반응의 비가역과정에 의하여 발생한 열을 흡수하여 방출되며 이 폐열은 개질기의 열원으로 재활용된다. 스택 연료극 출구 가스는 미반응의 수소 및 일산화탄소 그리고 소량의 메탄이 포함되어 있으며 연소기에서 공기극의 토출

공기와 함께 연소된다. 연소기 출구의 고온 가스는 공기 예열용 열원으로 그리고 에코노마이저에서 증기발생용 열에너지로 회수된다.

본 시스템 성능해석에 사용한 조건들은 Table 4-1과 같다.

Table 4-1 Setting Parameters for the lumped analysis.

Electrical output (kW)	3000
Anode thickness (μm)	200
Cathode thickness (μm)	2000
Electrolyte thickness (μm)	20
Limiting current density (A/m^2)	9000
Inverter efficiency (%)	95
Reformer temperature effectiveness (%)	10
Economizer gas outlet temperature (K)	473.15
Steaming pressure (kPa)	700
Air blower adiabatic efficiency (%)	75
Air blower mechanical efficiency (%)	90
Air blower motor efficiency (%)	95
Fuel feeder adiabatic efficiency (%)	75
Fuel feeder mechanical efficiency (%)	90
Fuel feeder motor efficiency (%)	95
Reformer pressure drop(air side) (%)	4
Reformer pressure drop(fuel side) (%)	2
Stack pressure drop(air side) (%)	6
Stack pressure drop(fuel side) (%)	6
Recuperator pressure drop(air side) (%)	4
Recuperator pressure drop(gas side) (%)	2
Combustor pressure drop(air side) (%)	2
Combustor pressure drop(fuel side) (%)	6
Mixer pressure drop (%)	2
Economizer pressure drop(gas side) (%)	2
Ambient temperature (K)	298.15
Ambient pressure (kPa)	101

(2) 셀의 작동온도의 영향

Fig. 4-2 (a), (b), (c)는 전류밀도=3000 A/m², S/C=3, 수소연료 이용률=80%인 경우 시스템 특성에 대한 스택 작동온도의 영향을 나타낸 것으로 Fig. (a)는 셀의 유기전압과 공급공기의 산소이용률을, Fig. (b)는 시스템의 효율과 출력량 그리고 Fig. (c)는 각부의 온도변화를 나타낸 것이다. 여기에서 공급공기의 산소이용률이란 공급된 공기의 총 산소량에 대한 스택의 전기화학반응에 사용된 산소량의 비를 말하며 전기적 효율은 메탄 저위발열량 기준으로 정의되며 총 효율은 에코노마이저에서 회수된 열에너지와 급수펌프의 동력을 출력 및 소요 동력으로 포함시켜 정의하였다.

Fig. (a)로부터 작동온도가 높아짐에 따라 셀 유기전압과 산소이용률이 커짐을 알 수 있다. 유기전압의 증가는 작동온도 상승에 따른 가역 개회로전압의 감소에도 불구하고 활성화 과전압이 작아지는 효과가 크게 작용하기 때문이다. 또한 산소이용률이 증가하는 것은 활성화 과전압의 감소 즉 전기화학반응의 저항(비가역성)이 줄어들어 셀에서 발생하는 열량이 감소하는 것과 스택 작동온도에 대한 공급 공기온도의 차가 커 냉각작용이 증대되는 효과가 겹쳐 스택에서 소요되는 공기량이 줄어들기 때문이다. 이것은 Fig. (b),(c)의 공기량에 따른 블로워 소요 동력의 감소와 예열기 출구 공기온도로부터 확인할 수 있다.

Fig. (b)에서 시스템의 전기적 효율은 작동온도의 증가와 함께 높아지는데 이것은 셀 유기전압의 증대와 블로워 소요 동력의 감소 때문이다. 총 효율도 전 온도 범위에서 스택을 발생시키므로 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 그림에서 셀 작동온도 1223 K에서 전기적 효율은 54%, 총 효율은 58% 정도이다.

Fig. (c)는 시스템 각 부의 온도가 작동온도의 상승과 더불어 증가함을 보여주며 아울러 각 장치의 재료 열 내구성을 초과하는 온도영역 또한 나타나지 않는다.

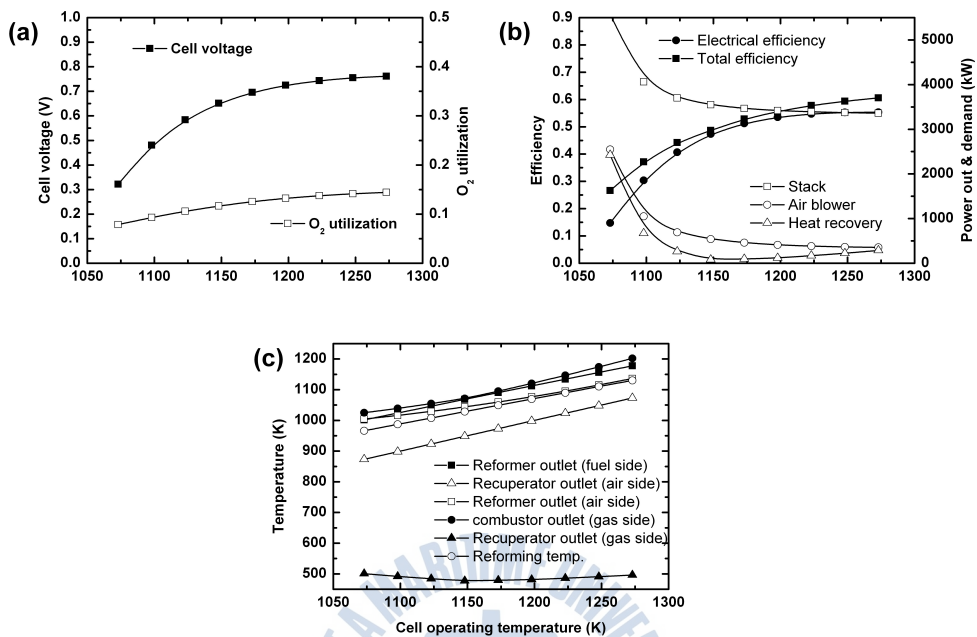


Fig. 4-2 Effect of cell operating temperature

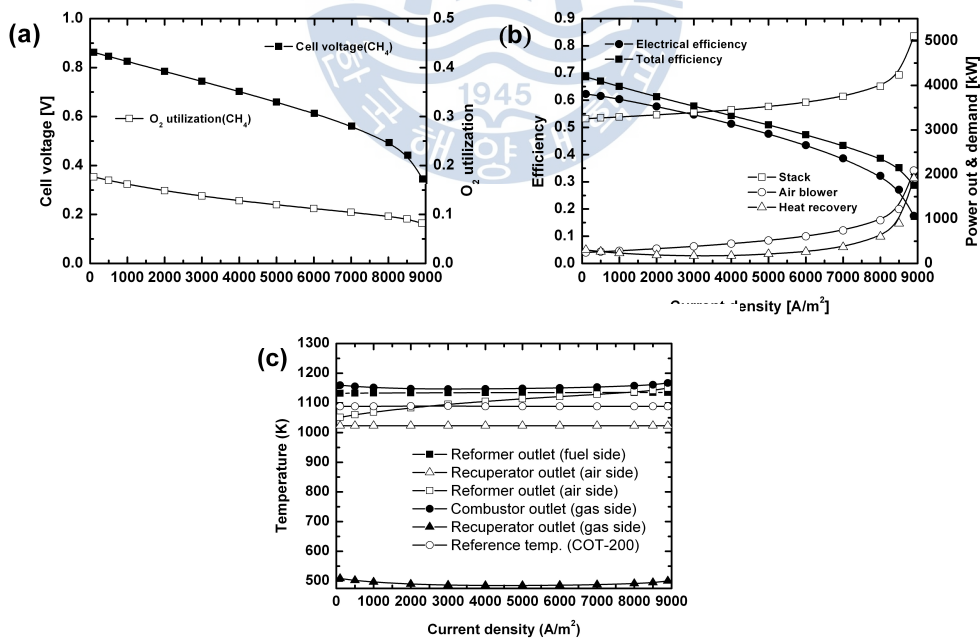


Fig. 4-3 Effect of cell current density

(3) 전류밀도의 영향

Fig. 4-3 (a), (b), (c)는 작동온도=1223 K, S/C=3, 수소연료 이용률=80%인 경우 시스템 성능특성에 대한 셀 전류밀도의 영향을 나타낸 것이다.

Fig. (a)로부터 전류밀도가 높아짐에 따라 셀 유기전압과 산소이용률이 낮아짐을 알 수 있다. 전류밀도가 커진다는 것은 반응 단위면적당 반응량의 증가를 의미하므로 가역 개회로전압에는 큰 변화가 없지만 과전압이 증가하여 유기전압의 감소를 초래한다. 유기전압의 감소와 함께 셀의 산소이용률이 저하하는 것은 과전압의 증가로 셀의 발열량이 늘어나 셀 냉각을 위한 공기량의 증대가 요구되기 때문이다. Fig. (b)에서 늘어나는 공기량에 따른 블로워 소요 동력의 증가를 확인할 수 있다.

Fig. (b)는 전류밀도가 높아짐에 따라 유기전압이 감소하고 블로워 소요 동력은 증가하는 이유로 전기적 효율 및 총 효율이 감소하는 경향을 보여준다. 그리고 에코노마이저의 열에너지 회수는 전 계산범위 내에서 가능함을 알 수 있다.

Fig. (c)는 시스템의 각 부 온도가 스택 공급유체 최저온도한계 및 재료의 열 내구성 한계를 초과하는 경우가 발생하지 않고 있음을 보여준다.

(4) S/C의 영향

Fig. 4-4 (a), (b), (c)는 작동온도=1223 K, 전류밀도=3000 A/m², 수소 연료 이용률=80%인 경우 시스템 성능특성에 대한 S/C의 영향을 나타낸 것이다.

Fig. (a)로부터 S/C가 높아짐에 따라 셀 유기전압은 약간 저하됨을 알 수 있다. S/C의 증가는 스택 연료극 출구가스의 재순환율이 증가한다는 것을 의미하므로 셀 연료극 가스조성에서 수증기, 이산화탄소의 비율이 늘어나 셀 전기화학반응의 네른스트 손실이 증가하여 유기전압이 감소하게 된다. 이에 따라 산소이용율도 감소하는 것을 알 수 있다.

S/C가 유기전압과 효율에 미치는 영향은 아주 작다는 것을 Fig. (a), (b)는 보여준다.

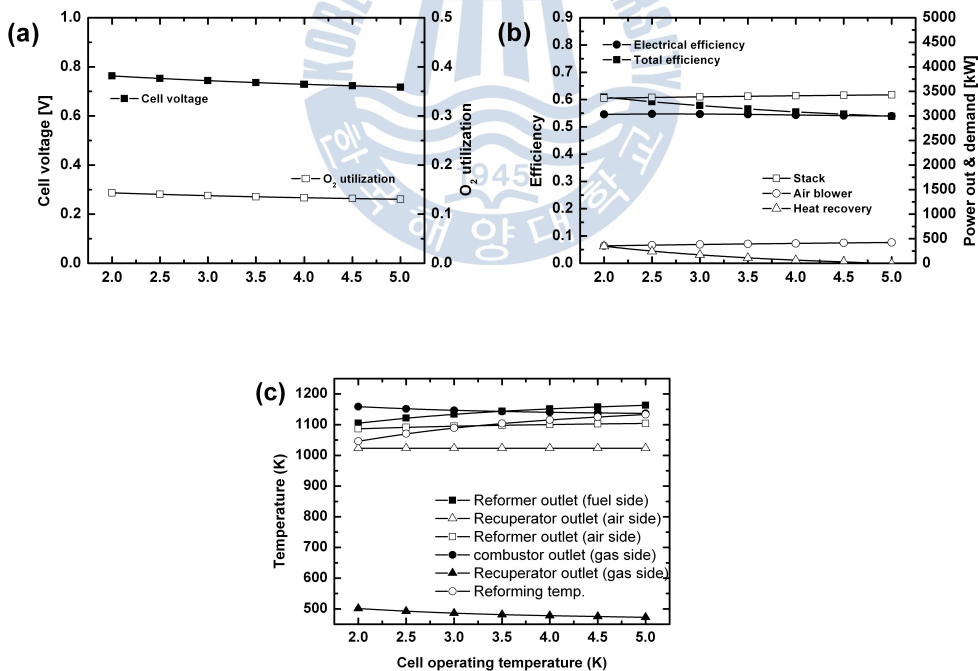


Fig. 4-4 Effect of steam carbon ratio

(5) 수소연료 이용률의 영향

Fig. 4-5 (a), (b), (c)는 작동온도=1223 K, 전류밀도=3000 A/m², S/C=3인 경우 시스템 성능특성에 대한 셀 수소연료 이용률의 영향을 나타낸 것이다.

Fig. (a)로부터 셀의 수소이용률이 높아짐에 따라 유기전압은 감소하고 있음을 볼 수 있다. 유기전압이 감소하는 것은 수소이용률의 증가에 따라 셀 출구측 수소농도가 감소하여 네른스트 손실이 증가하기 때문이다.

Fig. (b)에서는 수소연료이용률의 증가에 따른 유기전압의 감소에도 불구하고 전기적 효율이 오히려 증가하고 있음을 보여주는데 이것은 수소연료이용률이 증대됨에 따라 수소제조용 메탄의 공급량이 줄어드는 효과가 나타나기 때문이다.

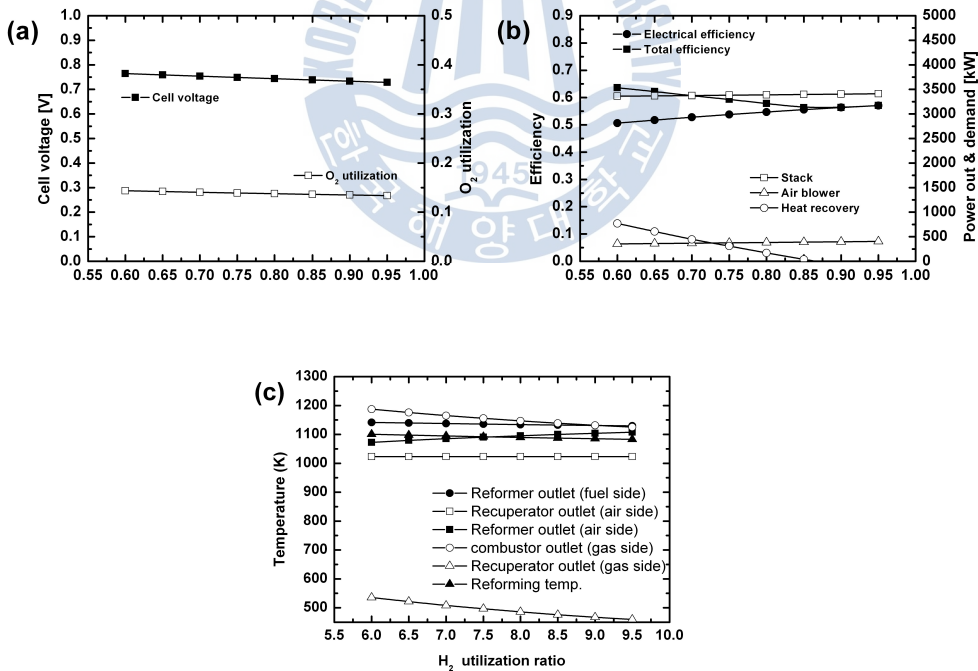


Fig. 4-5 Effect of H₂ utilization ratio

(6) 결과 정리

본 항에서는 메탄을 연료로 하여 고체산화물형 연료전지 시스템에 대한 스택의 작동온도와 전류밀도, S/C, 수소연료 이용률이 시스템의 성능 특성에 미치는 영향 등을 시뮬레이션을 통하여 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 시스템의 효율은 유기전압과 산소이용률에 크게 영향을 받으며 이 값이 크면 클수록 효율은 증가한다.

(2) 시스템의 효율은 셀의 작동온도가 낮을수록 전류밀도가 높을수록 크게 감소하지만 개질기 S/C에 의한 영향은 그다지 크지 않다.

(3) 셀의 수소연료이용률은 높을수록 시스템의 효율이 증가한다.

4.1.2 가솔린 연료형 SOFC시스템

(1) 시스템 구성

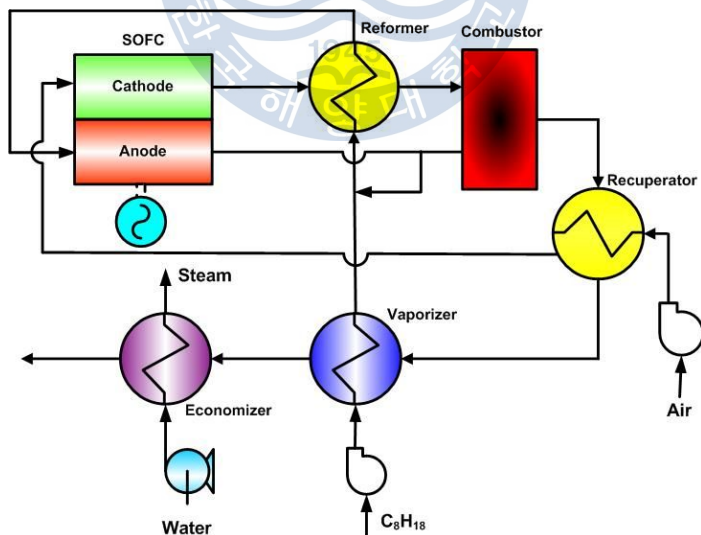


Fig. 4-6 Layout of gasoline fueled SOFC system

Fig. 4-6은 가솔린 연료형 SOFC시스템의 구성도이다. 본 시스템에서는 이소옥탄을 가솔린의 대용연료로 사용하고 있으며 개질 방식으로는 안전성과 개질용 수증기의 효율적 확보를 고려하여 재순환 수증기 외부 개질방식을 채택하고 있다.

저장탱크로부터 송출된 액체상태의 가솔린은 증발기를 거쳐 기체화되고 수증기 보급을 위한 셀 연료극 출구가스와 혼합되어 개질기로 보내어진다. 가솔린은 고온의 개질기에서 수증기와 반응하여 고농도 수소의 혼합가스로 개질되고 셀의 연료극으로 송출된다. 공기는 전기화학반응 및 스택의 냉각용으로 사용되며 송풍기와 예열기를 거쳐 셀의 공기극으로 보내어진다. 그리고 연료극 출구가스의 일부는 개질용 수증기의 S/C의 비율에 따라 개질기로 재순환되며 나머지는 연소기로 보내어진다. 스택에 공급된 잉여의 공기는 스택에서 발생하는 열을 흡수하여 스택의 작동온도와 동일한 온도로 토출되며 개질기의 열원으로 재활용된다. 연소기로 보내어진 연료극 출구가스에는 셀에서 미반응한 수소 및 일산화탄소 그리고 소량의 메탄, 이소옥탄이 포함되어 있어 공기극의 출구공기와 혼합·연소된다. 고온의 연소기 출구 가스는 대기로 방출되기에 앞서 공기 예열기, 증발기 및 에코노마이저의 열원으로 재활용된다.

본 시스템에서는 셀 내의 불균일한 온도분포 형성에 따른 열적 피로와 충격을 완화하기 위하여 스택에 공급되는 연료 온도를 한계 최저온도(COT-200 K) 이상이 되도록 하고, 열교환기 등 부속 장치들은 재료의 열 내구성을 고려하여 1,223 K를 한계 최대온도로 하였다. 아울러 스택 작동온도는 내열성을 감안하여 최대 1,273 K로 그리고 시스템의 전기적 순 출력은 3,000 kW로 하였다. 또한 스택의 공기극 입구온도는 공급유체의 최저온도로 고정하였다.

본 시스템 성능해석에 사용한 조건들은 Table 4-2와 같다. 본 항에서는 본 시뮬레이션 모델을 사용하여 셀의 작동온도와 전류밀도, S/C, 수소연료 이용률이 시스템의 성능에 미치는 영향을 검토하여 메탄 연료의 결과와 비교하고 있다.

Table 4-2 Setting Parameters for the lumped analysis.

Electrical output (kW)	3000
Anode thickness (μm)	200
Cathode thickness (μm)	2000
Electrolyte thickness (μm)	20
Limiting current density (A/m^2)	9000
Inverter efficiency (%)	95
Reformer temperature effectiveness (%)	50
Economizer gas outlet temperature (K)	473.15
Steaming pressure (kPa)	700
Air blower adiabatic efficiency (%)	75
Air blower mechanical efficiency (%)	90
Air blower motor efficiency (%)	95
Fuel feeder adiabatic efficiency (%)	75
Fuel feeder mechanical efficiency (%)	90
Fuel feeder motor efficiency (%)	95
Reformer pressure drop(air side) (%)	2
Reformer pressure drop(fuel side) (%)	2
Stack pressure drop(air side) (%)	6
Stack pressure drop(fuel side) (%)	6
Recuperator pressure drop(air side) (%)	6
Recuperator pressure drop(gas side) (%)	2
Combustor pressure drop(air side) (%)	2
Combustor pressure drop(fuel side) (%)	4
Mixer pressure drop (%)	2
Vaporizer pressure drop(Fuel side) (%)	2
Vaporizer pressure drop(Gas side) (%)	2
Economizer pressure drop(gas side) (%)	2
Ambient temperature (K)	298.15
Ambient pressure (kPa)	101

(2) 작동온도에 대한 영향

Fig. 4-7은 전류밀도=3,000 A/m², S/C=3, 수소연료 이용률=80%인 경우 시스템 특성에 대한 스택 작동온도의 영향을 메탄연료의 결과와 비교하여 나타낸 것으로 Fig. (a)는 셀의 유기전압과 공급공기의 산소이용률을, Fig. (b)는 시스템의 효율과 스택의 출력 및 블로워의 소요 동력을 그리고 Fig. (c)는 시스템 각부의 온도변화를 나타낸 것이다.

Fig. (a)로부터 작동온도가 높아짐에 따라 셀 유기전압과 산소이용률이 커짐을 알 수 있다. 유기전압의 증가는 작동온도 상승에 따른 가역 개회로전압의 감소에도 불구하고 활성화 과전압이 작아지는 효과가 크게 작용하기 때문이다. 또한 산소이용률이 증가하는 것은 활성화 과전압의 감소 즉 전기화학반응의 저항(비가역성)이 줄어들어 셀에서 발생하는 열량이 감소하는 것과 스택 작동온도에 대한 공급 공기온도의 차가 커 냉각작용이 증대되는 효과가 겹쳐 스택으로 공급되는 공기량이 줄어들기 때문이다. 이것은 Fig. (b),(c)의 공기량에 따른 블로워 소요 동력의 감소와 예열기 공기 출구온도의 변화로부터 확인할 수 있다. 그리고 그림에서 가솔린 시스템의 유기전압은 메탄의 유기전압보다 다소 낮게 나타나고 있다. 이것은 Fig. (b)에서 보인 바와 같이 개질가스 중의 반응 연료(수소와 일산화탄소)의 몰 분율이 메탄보다 낮아 네른스트 식에 의한 가역 개회로전압이 낮게 유기되기 때문이다. 또한 가솔린의 산소이용률이 메탄의 경우 보다 작게 나타나는 것은 가솔린의 유기전압이 메탄보다 낮아 그 만큼 열에너지의 발생이 증가하여 더 많은 냉각 공기를 필요로 하기 때문이다.

Fig. (b)에서 시스템의 전기적 효율은 작동온도의 증가와 함께 높아지는데 이것은 셀 유기전압의 증대와 블로워 소요 동력의 감소 때문이다. 또한 그림은 가솔린 시스템의 전기적 효율이 메탄보다 낮게 나타남을 보여준다. 이것은 Fig. (a)에서 설명한 바와 같이 가솔린 시스템은 유기전압이 메탄 보다 낮을 뿐만 아니라 냉각 공기량의 증가로 블로워 소요 동력이 늘어나는 만큼 스택의 출력이 커져야 하는 이유로 필요한 연료량이 증가하는 때문이다.

Fig. (c)는 시스템 각 부의 온도가 작동온도의 상승과 더불어 증가함

을 보여주며 또한 스택에 공급되는 연료 입구온도가 최저온도 한계선 (작동온도-200 K)를 하회하여 안전성에 문제를 초래하는 경우가 본 계 산범위 내에서는 발생하지 않음을 시사한다. 아울러 각 장치의 재료 열 내구성을 초과하는 온도영역 또한 나타나지 않는다.

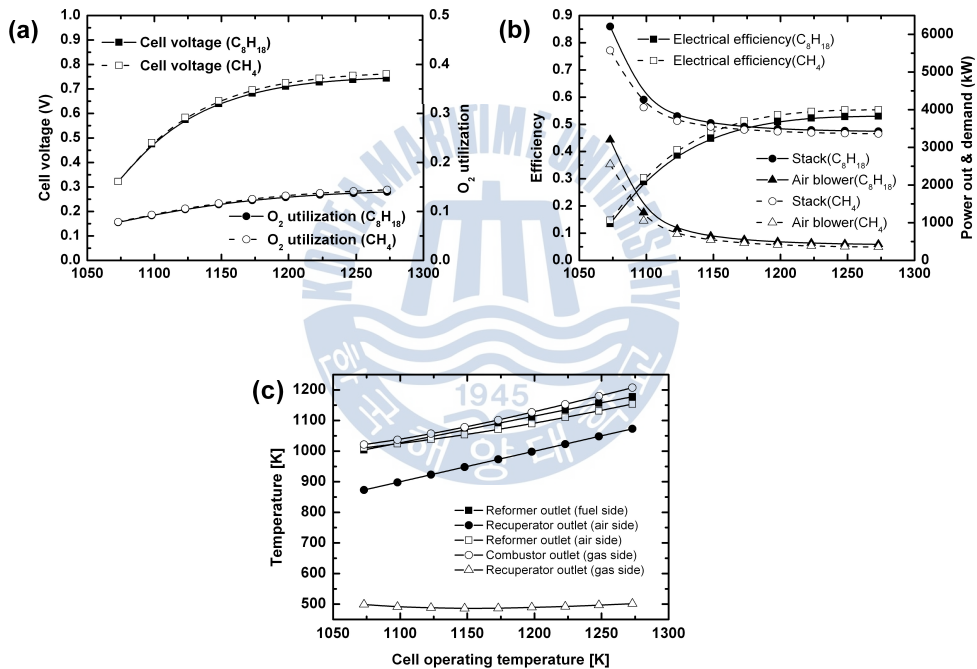


Fig. 4-7 Effect of cell operating temperature

(3) 전류밀도에 대한 영향

Fig. 4-8은 작동온도=1,223 K, S/C=3, 수소연료 이용률=80%인 경우 시스템 성능특성에 대한 셀 전류밀도의 영향을 메탄연료의 결과와 비교하여 나타낸 것이다.

Fig. (a)로부터 전류밀도가 높아짐에 따라 셀 유기전압과 산소이용률이 낮아짐을 알 수 있다. 전류밀도가 커진다는 것은 반응 단위면적당 반응량의 증가를 의미하므로 가역 개회로전압에는 큰 변화가 없지만 과전압이 증가하여 유기전압의 감소를 초래한다. 또한 유기전압의 감소와 함께 셀의 산소이용률이 저하하는 것은 과전압의 증가로 셀의 발열량이 늘어나 셀 냉각을 위한 공기량의 증대가 요구되기 때문이다. 이것은 Fig. (b)에서 늘어나는 공기량에 따른 블로워 소요 동력의 증가로부터 확인할 수 있다. 그리고 그림에서 가솔린 시스템의 유기전압과 산소이용률이 메탄의 경우 보다 낮게 나타나고 있다. 이것은 Fig. (a)에서 기술한 바와 같이 개질가스 중의 반응 연료인 수소와 일산화탄소의 몰 분율이 메탄보다 낮아 네른스트 식에 의한 가역 개회로전압이 낮게 유기되는 것과 이로 인한 열에너지의 발생이 증가하여 더 많은 냉각공기를 필요로 하기 때문이다.

Fig. (b)에서 전류밀도가 높아짐에 따라 시스템의 전기적 효율이 낮아지는 것은 셀 유기전압의 감소와 블로워 소요 동력의 증가 때문이다. 그리고 가솔린 시스템의 전기적 효율이 메탄의 경우보다 낮게 나타나는 것은 전술한 작동온도에 대한 영향에서 설명한 바와 같이 가솔린 시스템은 유기전압이 메탄 보다 낮을 뿐만 아니라 냉각 공기량의 증가로 블로워 소요 동력이 늘어나는 만큼 스택의 출력이 커져야 하기 때문이다.

Fig. (c)는 시스템의 각 부 온도가 스택 공급유체 최저온도한계 및 재료의 열내구성 한계를 초과하는 경우가 발생하지 않고 있음을 보여준다.

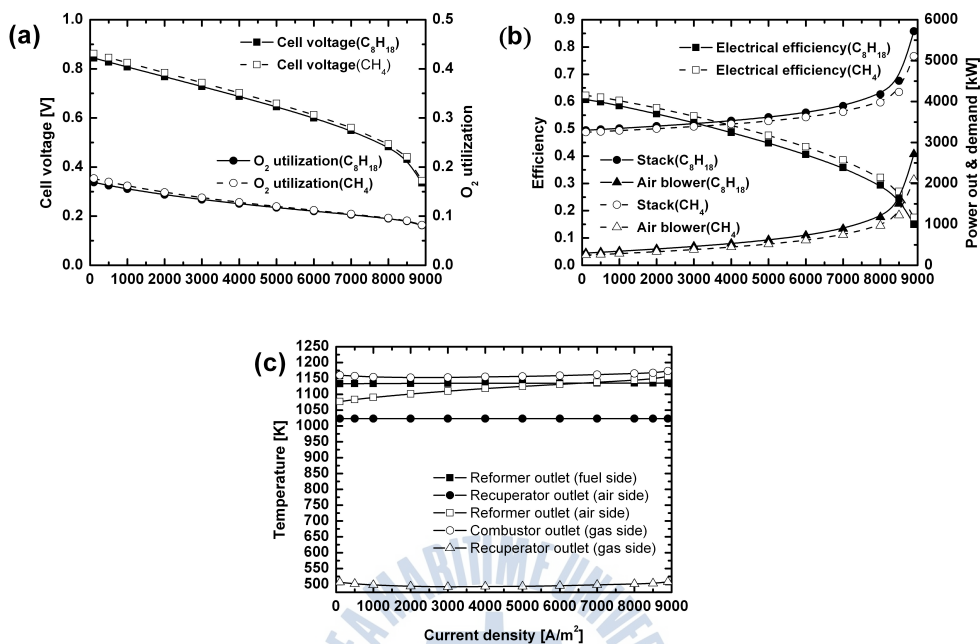


Fig. 4-8 Effect of cell current density

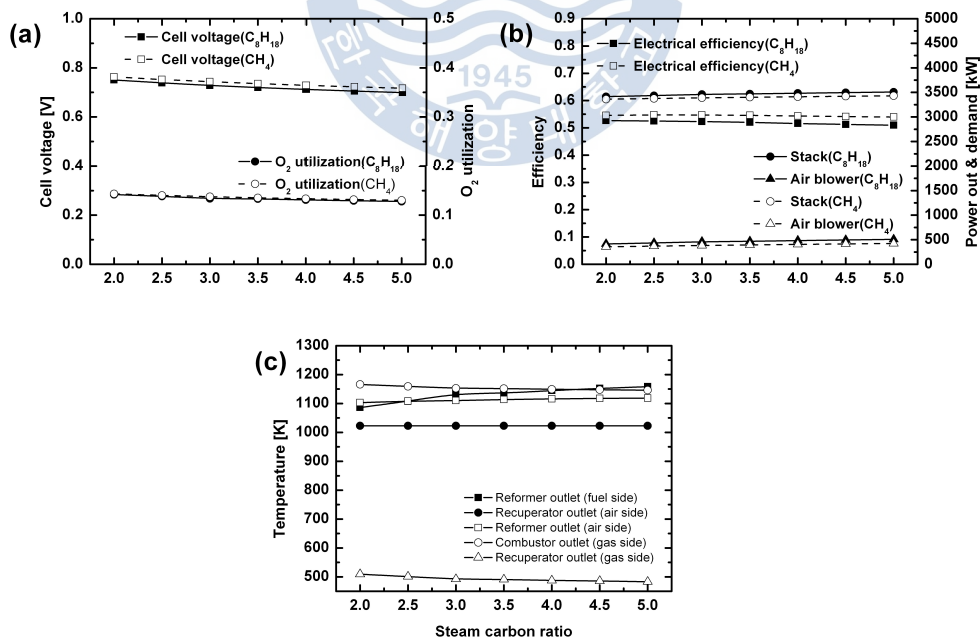


Fig. 4-9 Effect of steam carbon ratio

(4) S/C에 대한 영향

Fig. 4-9는 작동온도=1,223 K, 전류밀도=3,000 A/m², 수소연료 이용률=80%인 경우 시스템 성능특성에 대한 S/C의 영향을 메탄연료의 결과와 비교하여 나타낸 것이다.

Fig. (a)로부터 S/C가 높아짐에 따라 셀 유기전압이 약간 저하함을 알 수 있다. S/C의 증가는 스택 연료극 출구가스의 재순환율이 증가한다는 것을 의미하므로 셀 연료극 가스조성에서 수증기, 이산화탄소의 비율이 늘어나 셀 전기화학반응의 네른스트 손실이 증가하여 유기전압이 감소하게 된다. 그리고 가솔린 시스템의 유기전압은 메탄의 경우 보다 일정 비율로 낮게 나타나며 이것은 위에서 설명한 바와 같은 이유 때문이다.

Fig. (b)에서 S/C가 시스템의 효율과 출력에 미치는 영향은 아주 작다는 것을 알 수 있다.

S/C의 변동에 따른 시스템의 각 부 온도를 나타낸 Fig. (c)는 계산 범위 내에서 스택 공급유체의 최저온도한계 및 재료의 열내구성 한계를 초과하는 경우가 발생하지 않음을 보여준다.

(5) 수소연료 이용률에 대한 영향

Fig. 4-10은 작동온도=1,223 K, 전류밀도=3,000 A/m², S/C=3인 경우 시스템 성능특성에 대한 셀 수소연료 이용률의 영향을 메탄연료의 결과와 비교하여 나타낸 것이다.

Fig. (a)로부터 셀의 수소이용률이 높아짐에 따라 유기전압은 감소하고 있음을 볼 수 있다. 유기전압이 감소하는 것은 수소이용률의 증가에 따라 셀의 평균적 수소농도가 감소하여 네른스트 손실이 증가하기 때문이다.

Fig. (b)는 수소연료 이용률의 증가에 따른 유기전압의 감소에도 불구하고 전기적 효율이 오히려 증가하고 있음을 보여주는데 이것은 수소연료 이용률이 증대됨에 따라 수소제조용 가솔린의 공급량이 줄어드는 효과가 나타나기 때문이다.

수소연료 이용률에 대한 가솔린 시스템의 성능 특성을 같은 조건에 대한 메탄 연료의 성능 특성과 비교하여 나타낸 결과는 전술한 경우의

경향과 동일하다.

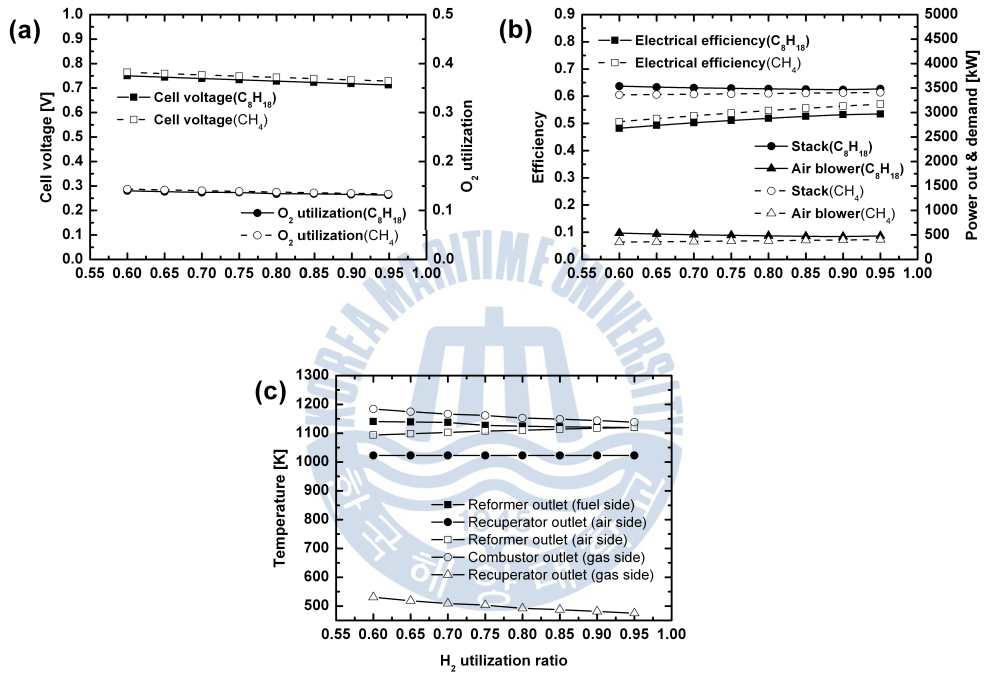


Fig. 4-10 Effect of H_2 utilization ratio

(6) 결과 정리

본 항에서는 가솔린의 대용연료인 이소옥탄을 연료로 하여 고체산화물형 연료전지 시스템에 대한 스택의 작동온도와 전류밀도, S/C, 수소 연료 이용률이 시스템의 성능 특성에 미치는 영향 등을 시뮬레이션을 통하여 검토하고, 메탄연료의 결과와 비교한 것으로 계산범위 내에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 시스템의 효율은 유기전압과 산소이용률에 크게 영향을 받으며 이 값이 크면 클수록 효율은 증가한다.

(2) 시스템의 효율은 스택의 작동온도가 높을수록 그리고 전류밀도가 낮을수록 크게 증가되나, S/C에 의한 영향은 크지 않다.

(3) 가솔린 연료를 사용한 시스템의 성능 특성은 메탄 연료의 경우와 유사한 경향을 보이나 유기전압과 효율에서 큰 차는 아니지만 가솔린의 경우가 항상 작았다.



4.1.3 디젤 연료형 SOFC시스템

(1) 시스템 구성

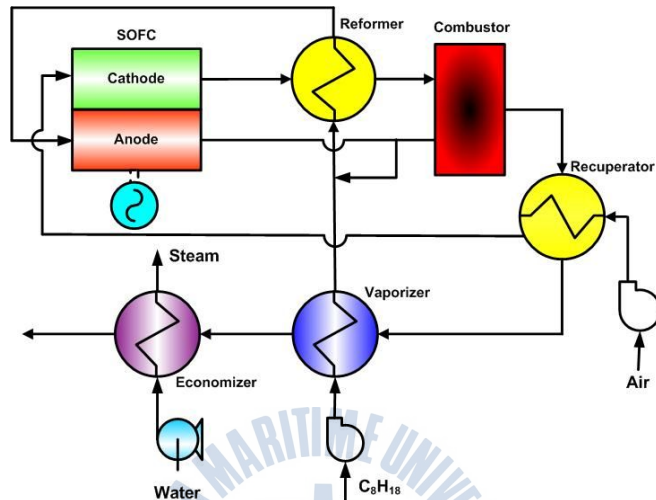


Fig. 4-11 Layout of diesel fueled SOFC system

Fig. 4-11은 디젤 연료형 SOFC시스템의 구성도이다. 본 시스템에서는 헥사데케인을 디젤의 대용연료로 사용하고 있으며 개질 방식으로는 재순환 수증기 외부개질방식을 채택하고 있다. 그림은 가솔린 연료형 SOFC시스템의 구성도인 Fig. 4-6과의 동일하므로 시스템 구성에 대한 설명은 4.1.2-(1)로 대신한다. 계산 조건도 Table 4-2과 동일하여 기술을 생략한다. 본 목에서는 본 시뮬레이션 모델을 사용하여 셀의 작동온도와 전류밀도, S/C, 수소연료 이용률이 시스템의 성능에 미치는 영향을 검토하고 있다.

(2) 셀의 작동온도와 전류밀도, S/C, 수소연료 이용률에 대한 영향

Fig. 4-12, 13, 14, 15는 작동온도=1,223 K, 전류밀도=3,000 A/m², S/C=3, 수소연료 이용률=80%인 경우 시스템 특성에 대한 스택의 작동 온도와 전류밀도, S/C, 수소연료 이용률의 영향을 나타낸 것으로 Fig.(a)는 셀의 유기전압과 공급공기의 산소이용률을, Fig. (b)는 시스템의 효율과 스택의 출력 및 블로워의 소요 동력을 그리고 Fig. (c)는 시스템 각부의 온도변화를 나타낸 것이다. 그림들은 가솔린 연료형의 결과인 Fig. 4-7, 8, 9, 10과 거의 동일하므로 디젤 연료형에 대한 설명은 4.1.2-(2), (3), (4), (5)로 대신한다.

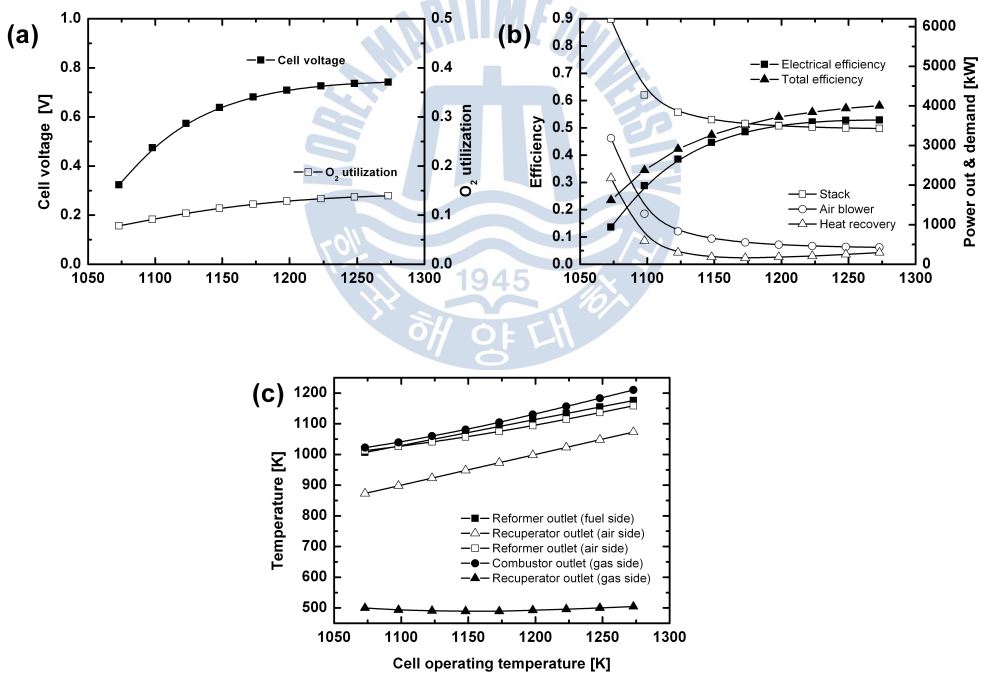


Fig. 4-12 Effect of cell operating temperature

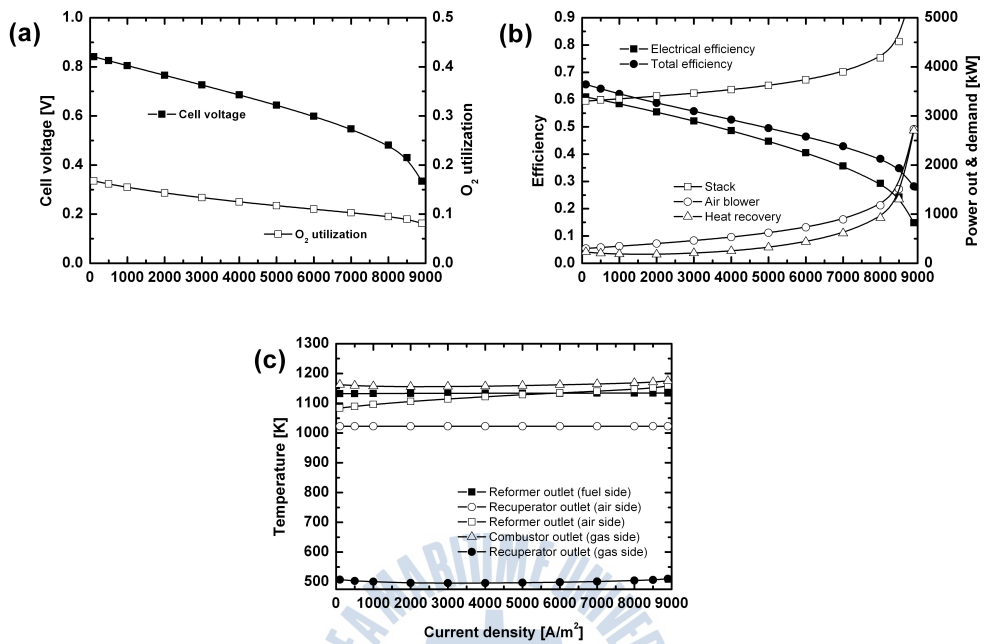


Fig. 4-13 Effect of cell current density

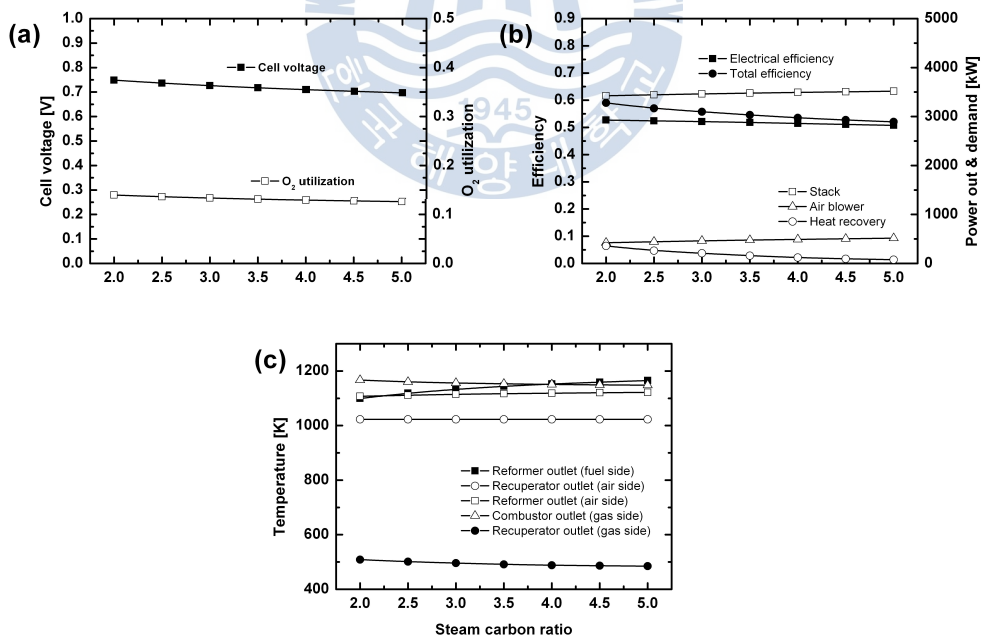


Fig. 4-14 Effect of steam carbon ratio

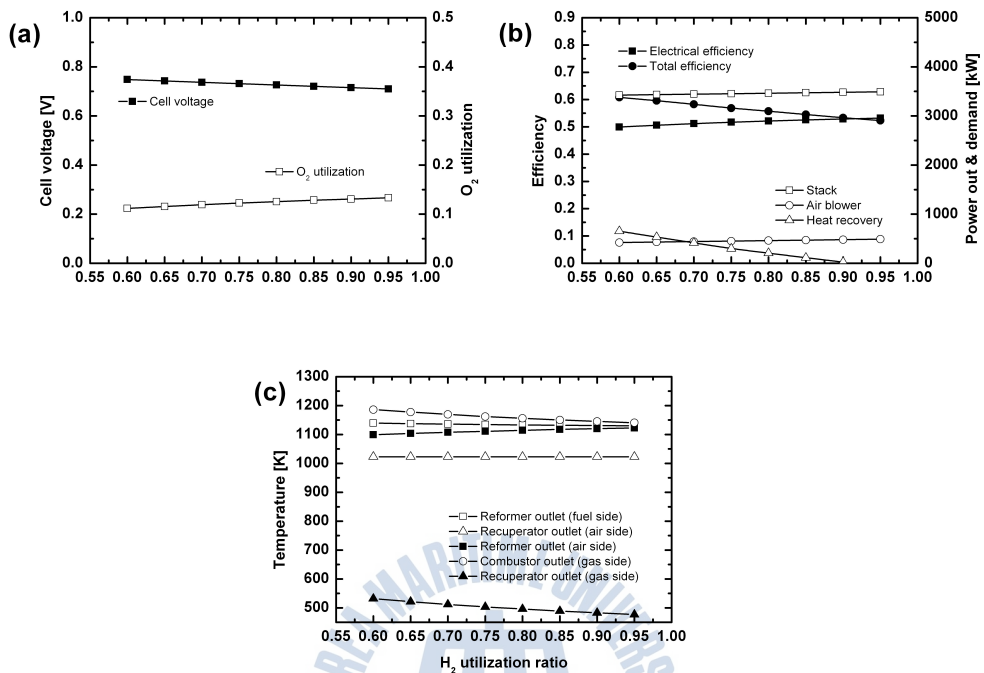


Fig. 4-15 Effect of H_2 utilization ratio

4.1.4 메탄올 연료형 SOFC시스템

(1) 시스템 구성

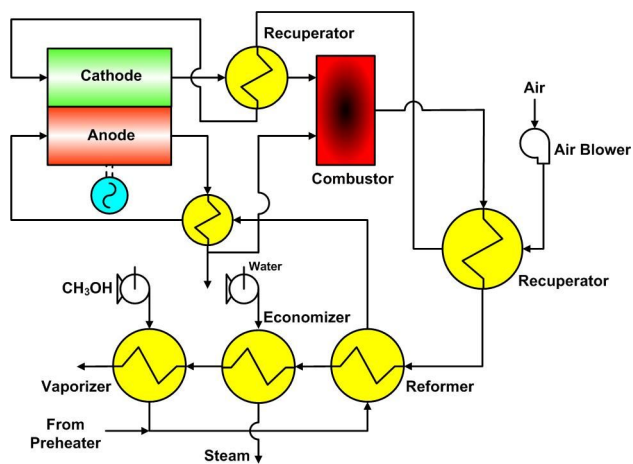


Fig. 4-16 Layout of methanol fueled SOFC system

Fig. 4-16은 메탄올 연료형 SOFC시스템의 구성도이다. 본 시스템은 수증기의 효율적 확보를 고려하여 재순환 수증기 외부개질방식을 채택하고 있다.

증발기로 공급된 메탄올은 기화하여 다량의 수증기를 함유하고 있는 연료극 출구가스와 혼합되며 개질기와 예열기를 거쳐 연료극으로 보내어진다. 연료극의 출구가스는 예열기의 현열 열원으로 사용되고 S/C의 비율에 따라 개질기 및 연소기로 송출된다. 전기화학 반응용 산소는 공기의 형태로 송풍기와 1, 2단의 예열기를 거쳐 셀의 공기극으로 보내어진다. 또한 공기는 스택의 냉각작용도 겸하게 된다. 연료극에 공급된 수소와 일산화탄소는 공기극과 전해질 층을 통과한 산소 음이온과 전기화학 반응하여 수증기와 이산화탄소를 생성하면서 전자를 방출하게 된다. 연료극 출구의 미반응가스는 2단 공기예열기를 거친 공기극의 출가스와 연소기에서 혼합 연소되며 고온의 연소가스는 1단 공기예열기, 개질기, 증기발생기, 메탄올 증발기의 열원으로 재사용되고 외부로 토출된다. 공기극 및 연료극 입구온도는 효율, 냉각성, 열적 균열 파손 등을 고려하여 스택 공급유체 최저온도(COT-200 K)로 하였고, 1단 공기예열기의 출구 온도는 예열부하의 적절한 분담에 따라 COT-500 K로 하였다. 개질기 작동온도는 500 K, 그리고 본 연료전지시스템의 전기적 출력은 3,000 kW를 기준으로 하였다.

본 시스템 성능해석에 사용한 조건들은 Table 4-3와 같다. 본 항에서는 본 시뮬레이션 모델을 사용하여 셀의 작동온도와 전류밀도, S/C, 예열기 온도효율, 수소연료 이용률이 시스템의 성능에 미치는 영향을 검토하여 메탄 연료의 결과와 비교하고 있다.

Table 4-3 Setting Parameters for the lumped analysis.

Electrical output (kW)	3000
Anode thickness (μm)	200
Cathode thickness (μm)	2000
Electrolyte thickness (μm)	20
Limiting current density (A/m^2)	9000
Inverter efficiency (%)	95
Pre-heater temperature effectiveness (%)	88
Economizer gas outlet temperature (K)	473.15
Steaming pressure (kPa)	700
Air blower adiabatic efficiency (%)	75
Air blower mechanical efficiency (%)	90
Air blower motor efficiency (%)	95
Fuel feeder adiabatic efficiency (%)	75
Fuel feeder mechanical efficiency (%)	90
Fuel feeder motor efficiency (%)	95
Reformer pressure drop(air side) (%)	2
Reformer pressure drop(fuel side) (%)	2
Stack pressure drop(air side) (%)	7
Stack pressure drop(fuel side) (%)	4.5
Recuperator1 pressure drop(air side) (%)	2.5
Recuperator1 pressure drop(gas side) (%)	2
Recuperator2 pressure drop(air side) (%)	2.5
Recuperator2 pressure drop(gas side) (%)	2
Pre-heater pressure drop(fuel side) (%)	1
Pre-heater pressure drop(gas side) (%)	1
Combustor pressure drop(air side) (%)	2
Combustor pressure drop(fuel side) (%)	4
Mixer pressure drop (%)	3
Vaporizer pressure drop(Fuel side) (%)	0.5
Vaporizer pressure drop(Gas side) (%)	1.5
Economizer pressure drop(gas side) (%)	2
Ambient temperature (K)	298.15
Ambient pressure (kPa)	101

(2) 스택 작동온도에 대한 영향

Fig. 4-17는 전류밀도=3000 A/m^2 , S/C=2, 수소연료 이용률=80%인 경우 시스템 특성에 대한 스택 작동온도의 영향을 나타낸 것으로 Fig. (a)는 셀의 유기전압과 공급공기의 산소이용률을 Fig. (b)는 시스템의 전기

적 효율과 열회수를 포함한 총 효율 그리고 그림 (c)는 각부의 온도변화를 나타낸 것이다.

Fig. (a)로부터 작동온도가 높아짐에 따라 셀 유기전압과 산소이용률이 커짐을 알 수 있다. 유기전압의 증가는 작동온도 상승에 따른 가역 개회로전압의 감소에도 불구하고 활성화 손실전압이 작아지는 효과가 크게 작용하기 때문이다. 또한 산소이용률이 증가하는 것은 활성화 손실전압이 작아지므로 셀의 열 발생이 줄어들어 소요되는 냉각 공기량이 감소하기 때문이다. 이것은 Fig. (b)에서 냉각 공기량에 따른 블로워 소요 동력의 변화로부터도 확인할 수 있다.

Fig. (b)에서 시스템의 전기적 효율은 작동온도의 증가와 함께 높아진다. 이것은 셀 유기전압의 증대와 블로워 소요 동력의 감소 때문으로 총 효율도 같은 경향을 보인다.

Fig. (c)는 시스템 각 부의 온도를 나타낸 것으로 성능평가 시스템의 조건에 따라 연료계통은 거의 일정한 온도를 유지하나 공기계통은 작동 온도의 상승과 더불어 증가함을 보여준다.

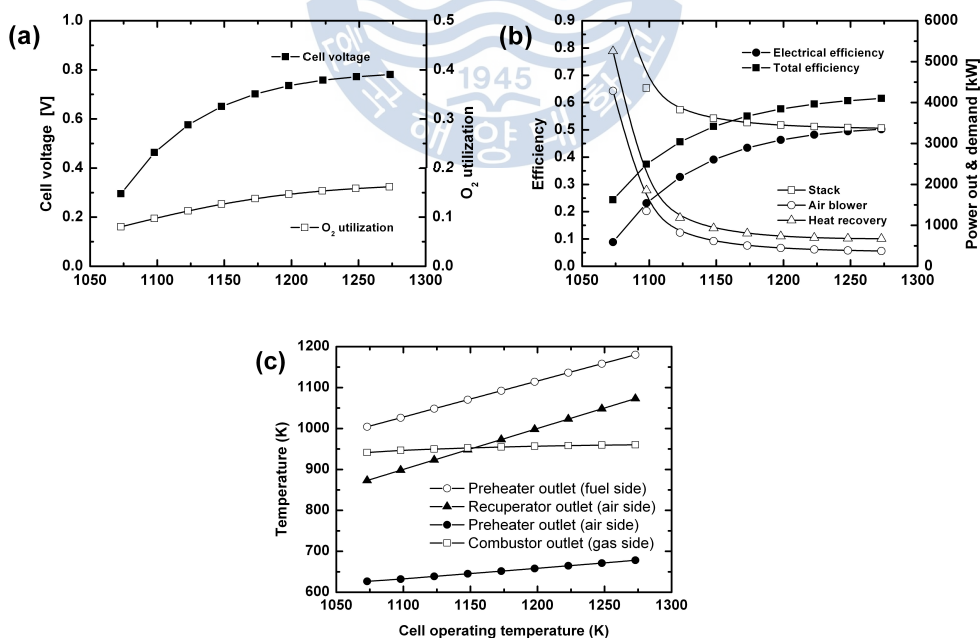


Fig. 4-17 Effect of cell operating temperature

(3) 전류밀도에 대한 영향

Fig. 4-18은 작동온도=1223 K, S/C=2, 수소연료 이용률=80%인 경우 시스템 특성에 대한 셀 전류밀도의 영향을 나타낸 것이다.

Fig. (a)로부터 전류밀도가 높아짐에 따라 셀 유기전압과 산소이용률이 낮아짐을 알 수 있다. 이것은 전류밀도의 증가와 함께 활성화, 저항, 농도 손실전압이 증가하여 유기전압이 감소하는 영향과 손실전압에 따른 발열량의 증가로 냉각용 공기량이 증대하기 때문이다. 이것은 Fig. (b)에서 늘어나는 냉각 공기량에 따른 블로워 소요 동력의 증가로부터도 확인할 수 있다.

Fig. (b)는 전류밀도가 높아짐에 따라 유기전압이 줄어들고 블로워 소요 동력이 증가하는 결과로 전기적 효율이 감소하게 됨을 보여준다. 총 효율도 전기적 효율의 변화와 함께 감소하는 경향을 보이나 그 감소폭은 회수 열량의 증가에 따라 작아지고 있다.

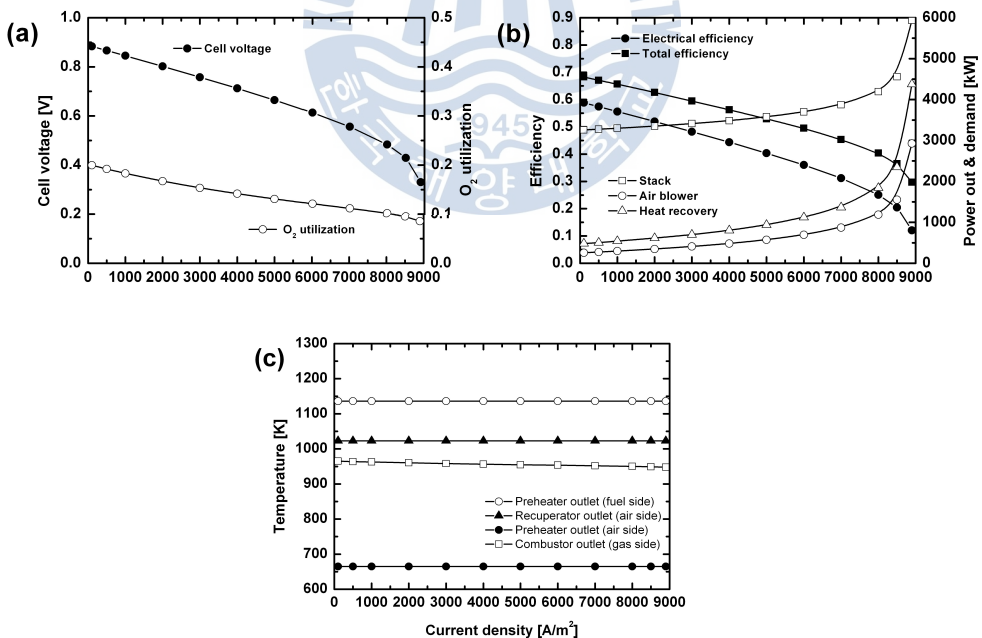


Fig. 4-18 Effect of cell current density

(4) S/C에 대한 영향

Fig. 4-19는 작동온도=1223 K, 전류밀도=3000 A/m², 수소연료 이용률=80%인 경우 시스템 성능 특성에 대한 S/C의 영향을 나타낸 것이다.

Fig. (a)로부터 S/C의 증가에 따라 셀 유기전압은 약간 저하되나 산소 이용률은 거의 변화가 없음을 알 수 있다. S/C의 증가는 스택 연료극 출구가스의 재순환율이 높아짐을 의미하므로 셀 연료극 입구 가스조성에서 수증기, 이산화탄소의 농도가 늘어나는 반면 수소 농도는 줄어들기 때문에 전기화학반응 네른스트 손실이 증가하여 유기전압을 감소시키는 결과가 초래된다.

Fig. (a)의 결과에 따라 S/C가 효율에 미치는 영향은 아주 작다는 것을 Fig. (b)는 보여준다. 다만 낮은 S/C의 영역에서 회수열량의 증가로 총 효율의 증가가 크게 나타난다. 이것은 재순환율의 감소로 연소기에 공급되는 미반응 연료량이 증가하기 때문이다.

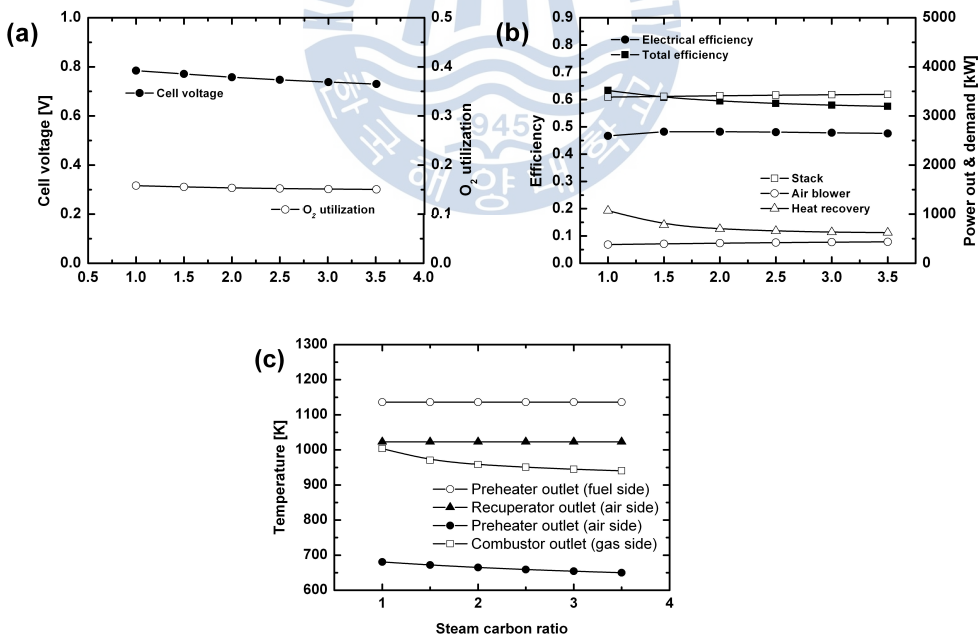


Fig. 4-19 Effect of steam carbon ratio

(5) 수소 이용률에 대한 영향

Fig. 4-20는 작동온도=1223 K, 전류밀도=3000 A/m², S/C=2인 경우 시스템 성능 특성에 대한 셀 수소연료 이용률의 영향을 나타낸 것이다.

Fig. (a)로부터 셀의 수소이용률이 높아짐에 따라 유기전압과 산소이용률이 다소 감소하고 있음을 볼 수 있다. 유기전압이 감소하는 것은 수소이용률의 증가와 함께 셀 출구측 수소농도가 감소하여 네른스트 손실이 증가하기 때문이고, 산소이용률이 감소하는 것은 유기전압의 감소와 함께 냉각공기의 소요량이 증가하기 때문이다.

Fig. (b)는 수소연료 이용률의 증가에 따른 유기전압의 감소에도 불구하고 전기적 효율이 오히려 증가하고 있음을 보여주는데 이것은 수소연료 이용률이 증가함에 따라 출력대비 메탄올 연료의 공급량이 줄어들기 때문이다. 전기적 효율과 반대로 총 효율이 감소하는 것은 수소연료 이용률의 증가에 따라 연료극 출구 측, 연소기 입구의 미반응 연료량이 감소하기 때문이다.

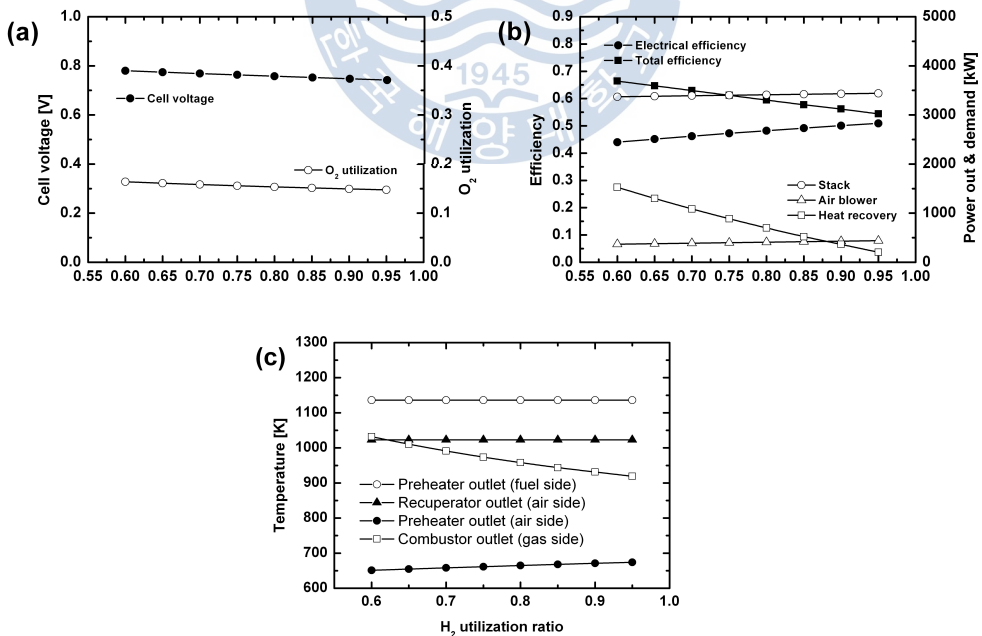


Fig. 4-20 Effect of H₂ utilization ratio

(6) 결과 정리

본 항에서는 액체연료인 메탄올을 수소운반체로 사용한 연료전지(SOFC)시스템의 구성과 성능평가에 대한 시뮬레이션 모델링으로 공기극 입구온도 일정 조건하에서 스택의 작동온도, 전류밀도, S/C, 수소연료 이용률이 본 시스템의 특성에 미치는 영향 등을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 메탄올 연료의 성능 특성은 메탄의 경우와 정성적으로 거의 동일한 변화 경향을 보여 준다.

(2) 전기적 효율은 메탄의 경우와 비교하여 메탄올 연료가 개질 특성에 따라 낮게 나타난다.

(3) 총 효율도 메탄의 경우와 비교하여 다소 작은 경향을 보이거나 전기적 효율만큼 크지는 않다.

(4) 메탄올의 경우 열에너지의 활용도가 높고 회수 가능한 열량이 크기 때문에 가스 또는 스팀 터빈을 복합한 하이브리드 시스템을 통하여 전기적 효율 개선의 높은 가능성을 보인다.

4.1.4 메탄올 연료형 SOFC+GT 시스템

(1) 시스템 구성

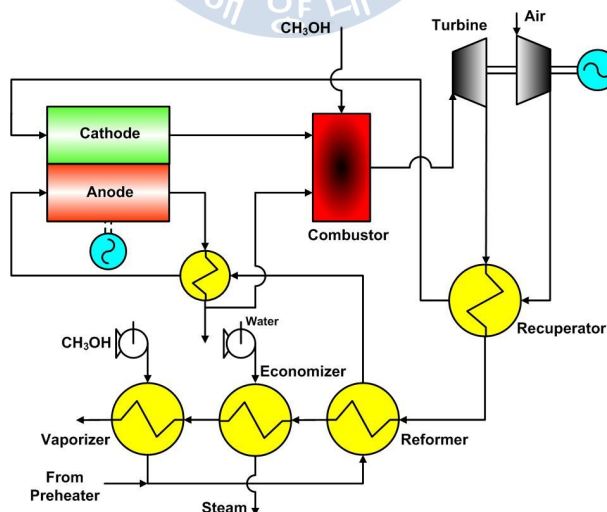


Fig. 4-21 Layout of methane fueled SOFC/GT system

Fig. 4-21은 메탄올 연료형 SOFC/GT 하이브리드시스템의 구성도이다. 증발기로 공급된 메탄올은 기화하여 다량의 수증기를 함유하고 있는 연료극 출구가스와 혼합되며 개질기와 예열기를 거쳐 연료극으로 보내어진다. 기화된 일부의 메탄올은 바로 연소기로 보내어지며 부족한 열원으로 사용된다. 연료극의 출구가스는 예열기의 현열 열원으로 사용되고 S/C의 비율에 따라 개질기 및 연소기로 분배된다. 전기화학 반응용 산소는 공기의 형태로 압축기와 예열기를 거쳐 셀의 공기극으로 보내어진다. 연료극에 공급된 수소와 일산화탄소는 공기극과 전해질 층을 통과한 산소 음이온과 반응하여 수증기와 이산화탄소를 생성하면서 전자를 방출하게 된다. 연료극 출구의 미반응 연료는 공기극의 출가스와 연소기에서 혼합 연소되고 발생된 고온의 연소가스는 가스터빈을 구동하여 공기압축기 및 발전기의 동력원으로 활용된다. 가스터빈 출구의 가스는 공기에열기, 개질기, 증기발생기, 메탄올 증발기의 열원으로 재사용되면서 외부로 토출된다. 개질기 동작온도는 500 K, 그리고 본 하이브리드시스템의 전기적 출력은 3,000 kW를 기준으로 하였다.

본 시스템 성능해석에 사용한 조건들은 Table 4-4과 같다. 본 항에서는 본 시뮬레이션 모델을 사용하여 셀의 작동온도와 전류밀도, 가스터빈 압력비, 공기에열기 온도효율, TIT가 시스템의 성능에 미치는 영향을 검토하고 있다.

Table 4-4 Setting Parameters for the lumped analysis.

Electrical output (kW)	3000
Anode thickness (μm)	200
Cathode thickness (μm)	2000
Electrolyte thickness (μm)	20
Limiting current density (A/m^2)	9000
Inverter efficiency (%)	95
Economizer gas outlet temperature (K)	473.15
Steaming pressure (kPa)	700
Air blower adiabatic efficiency (%)	75
Turbine adiabatic efficiency (%)	0.82
Turbine mechanical efficiency (%)	0.93
Generator efficiency (%)	0.97
Converter efficiency (%)	0.95
Fuel feeder adiabatic efficiency (%)	75
Fuel feeder mechanical efficiency (%)	90
Fuel feeder motor efficiency (%)	95
Reformer pressure drop(air side) (%)	1.5
Reformer pressure drop(fuel side) (%)	1.5
Stack pressure drop(air side) (%)	7.5
Stack pressure drop(fuel side) (%)	3.5
Recuperator pressure drop(air side) (%)	4
Recuperator pressure drop(gas side) (%)	2
Pre-heater pressure drop(fuel side) (%)	1
Pre-heater pressure drop(gas side) (%)	1
Combustor pressure drop(air side) (%)	2
Combustor pressure drop(fuel side) (%)	4
Mixer pressure drop (%)	2
Turbine pressure drop (%)	80
Vaporizer pressure drop(Fuel side) (%)	0.5
Vaporizer pressure drop(Gas side) (%)	1.5
Economizer pressure drop(gas side) (%)	1.5
Ambient temperature (K)	298.15
Ambient pressure (kPa)	101

(2) 스택 작동온도에 대한 영향

Fig. 4-22는 전류밀도=3000 A/m^2 , 가스터빈 압력비=4, 예열기 온도효율=0.85, TIT=1448 K인 경우 시스템 특성에 대한 스택 작동온도의 영향

을 나타낸 것으로 Fig. (a)는 셀의 유기전압과 공급공기의 산소이용률을, Fig. (b)는 시스템의 효율과 에코노마이저에서의 회수 열량, Fig. (c)는 하이브리드시스템의 전기출력에 대한 스택 및 가스터빈의 부하 분담률을 그리고 Fig. (d)는 각부의 온도변화를 나타낸 것이다. 여기에서 산소이용률이란 냉각작용도 겸하는 공기량에 대한 전기화학 반응용으로 사용되는 산소분의 공기량 비로 1보다 작은 값을 가진다.

Fig. (a)는 스택 작동온도의 증가에 따라 셀의 유기전압과 스택의 산소이용률이 상승함을 보여준다. 유기전압의 증가는 작동온도 상승에 따른 가역 개회로전압의 감소에도 불구하고 활성화 과전압이 줄어드는 효과가 크게 나타나기 때문이다. 또한 스택의 산소이용률이 증가하는 것은 활성화 과전압의 감소 즉, 전기화학반응의 저항(비가역성)이 줄어들어 스택의 발열량이 감소하는 효과와 더불어 공급 공기온도와 스택의 작동온도의 차가 커져 냉각효과가 증대하여 스택에서 소요되는 공기량이 줄어드는 영향 때문이다. 이것은 Fig. (c), (d)에서 공기압축기 소요동력, 예열기 공기 출구온도 즉, 스택 공기 입구온도의 변화로부터 확인할 수 있다.

Fig. (b)는 시스템의 전기적 효율과 총 효율이 작동온도의 증가에 따라 높아짐을 보여준다. 이것은 셀 유기전압의 증대, 공기압축기 소요 동력의 감소와 더불어 효율이 높은 스택의 부하 분담률이 늘어나기 때문이다. 총 효율도 전기적 효율과 같은 경향을 보이며 총 효율과 전기적 효율의 차는 에코노마이저의 열 회수량에 기인한다. 열 회수량이 스택 작동온도의 증가에 따라 감소하는 것은 에코노마이저의 거의 일정한 입구온도에도 불구하고 가스 유량이 줄어들기 때문이다.

Fig. (c)는 스택의 작동온도가 증가함에 따라 스택의 부하 분담률은 커지고 가스터빈의 부하 분담률은 점차 작아짐을 보여준다. 이것은 작동온도가 상승함에 따라 소요 공기량이 감소하여 가스터빈의 출력이 줄어드는 만큼 스택에서 그 출력을 더 분담하기 때문이다.

Fig. (d)에서 시스템 각 부의 온도는 스택 작동온도의 증가에도 불구하고 거의 일정 값을 지시한다. 그림의 참조 온도는 스택 공급유체 최저온도 한계선을 나타내며 셀 내의 불균일한 온도분포 형성에 따른

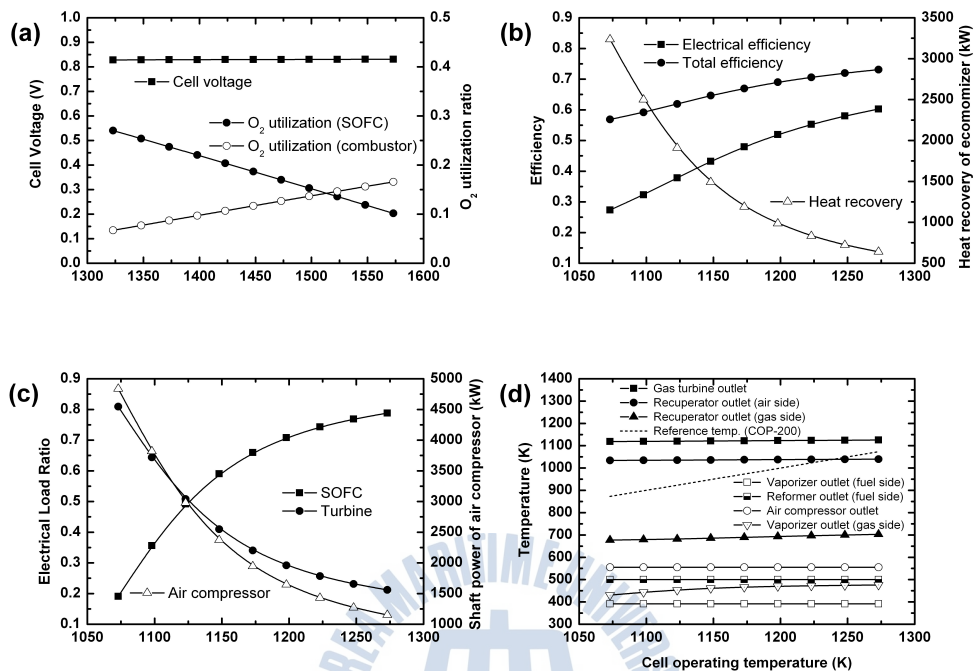


Fig. 4-22 Effect of cell operating temperature

열적피로와 충격을 완화하기 위하여 스택에 공급되는 연료와 공기의 최저온도로 스택 작동온도(COT)보다 200 K 낮은 온도이다. 그림은 스택 작동온도 1240 K 이상의 영역에서 공기의 입구온도가 스택 공급유체 최저온도 한계선을 하회하여 스택의 안전성에 문제를 초래할 수 있음을 보여준다.

(3) 전류밀도에 대한 영향

Fig. 4-23은 작동온도=1223 K, 가스터빈 압력비=4, 예열기 온도효율=0.85, TIT=1448 K인 경우 시스템 특성에 대한 셀 전류밀도의 영향을 나타낸 것이다.

Fig. (a)는 전류밀도의 증가에 따라 셀 유기전압과 스택의 산소이용률이 감소함을 보여준다. 전류밀도가 증가한다는 것은 반응 단위면적당

반응량이 늘어난다는 것으로 가역 개회로전압에는 큰 변화는 없지만 과전압이 증가하여 유기전압은 감소하게 된다. 전류밀도의 변화에 따라 스택의 산소이용률이 저하하는 것은 과전압의 증가로 스택의 발열량이 늘어나 더 많은 냉각용 공기가 요구되기 때문(참조 Fig. (c))이다.

Fig. (b)에서 시스템의 전기적 효율 및 총 효율은 전류밀도의 증가에 따라 감소함을 보여준다. 전기적 효율의 감소는 유기전압이 줄어 들고 공기 압축기의 소요 동력과 터빈의 부하분담률이 늘어나는 결과에 기인한다. 그러나 총 효율의 감소율이 전기적 효율보다 크지 않은 것은 전류밀도의 증가와 함께 에코노마이저의 열 회수량이 늘어나기 때문이다.

Fig. (c)은 소요 공기량의 증가로 인한 가스터빈의 출력 상승과 부하분담률의 증가를 설명하고 있다.

Fig. (d)는 전류밀도의 변화에도 불구하고 시스템의 각 부는 거의 일정한 온도를 유지하고 최저온도한계선을 초과하는 영역도 나타나지 않음을 보여준다.

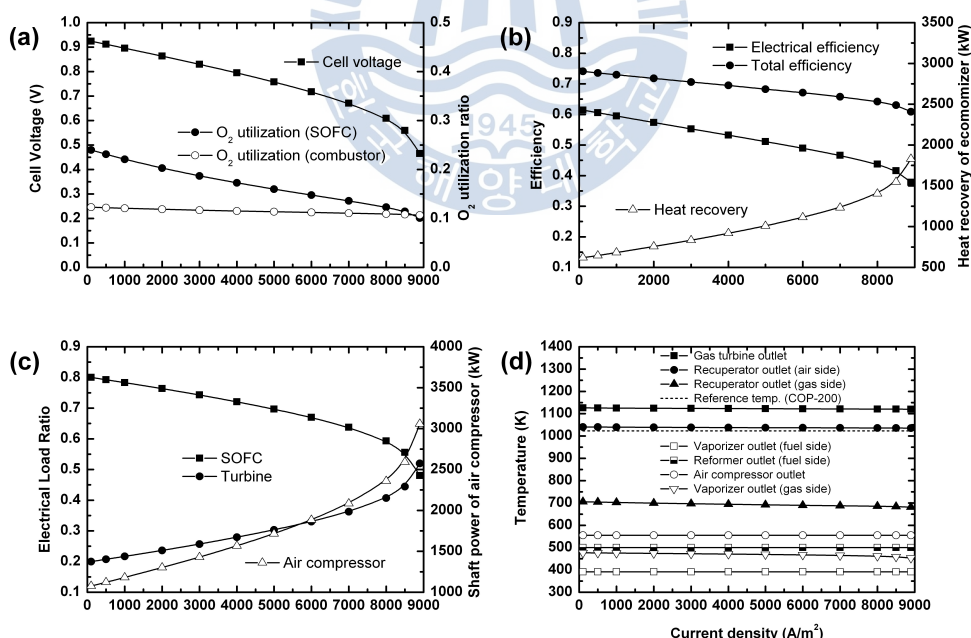


Fig. 4-23 Effect of cell current density

(4) 압력비에 대한 영향

Fig. 4-24은 작동온도=1223 K, 전류밀도=3000 A/m², 예열기 온도효율=0.85, TIT=1448 K인 경우 시스템 특성에 대한 가스터빈 압력비의 영향을 나타낸 것이다.

Fig. (a)로부터 압력비가 높아짐에 따라 셀 유기전압과 스택의 산소이용률이 증가함을 알 수 있다. 유기전압의 증가는 네른스트 및 활성화 과전압의 손실이 압력비의 증가와 함께 감소하기 때문이다. 또한 스택의 산소이용률이 커지는 것은 유기전압의 증가와 함께 스택의 발생하는 열량이 감소하고 스택 작동온도에 대한 공급 공기온도의 차가 커져 냉각효과가 증대되는 이유(참조 Fig. (c), (d))로 스택의 소요 공기량이 줄어들기 때문이다.

Fig. (b)는 시스템의 전기적 효율과 총 효율이 낮은 압력비 영역에서 크게 증가하다가 압력비=3.0 이상의 영역에 이르러 거의 일정하거나 완만한 상승하게 됨을 보여준다. 이것은 압력비 증가에 따라 소요 공기량의 감소에도 불구하고 압축기의 소요 동력이 크게 증가(참조 Fig. (c))하는 영향을 받기 때문이다.

압력비 증가에 따라 가스터빈의 부하 분담률이 감소하고 스택의 부하 분담률은 증가함을 Fig. (c)는 보여준다. 이는 압력비의 상승에 따라 연소 가스량의 감소와 압축기 소요 동력이 증가하여 전력화되는 가스터빈의 동력이 줄어들기 때문이다.

Fig. (d)는 가스터빈 압력비의 증가에 따라 시스템의 각부 온도가 크게 변한다는 것을 보여준다. 아울러 압력비=4.5 이상의 영역에서 예열기 출구 공기온도가 스택 공급유체 최저온도 한계선을 하회하게 됨을 보여주며 이는 스택의 안전운전을 위하여 제한되어야 한다.

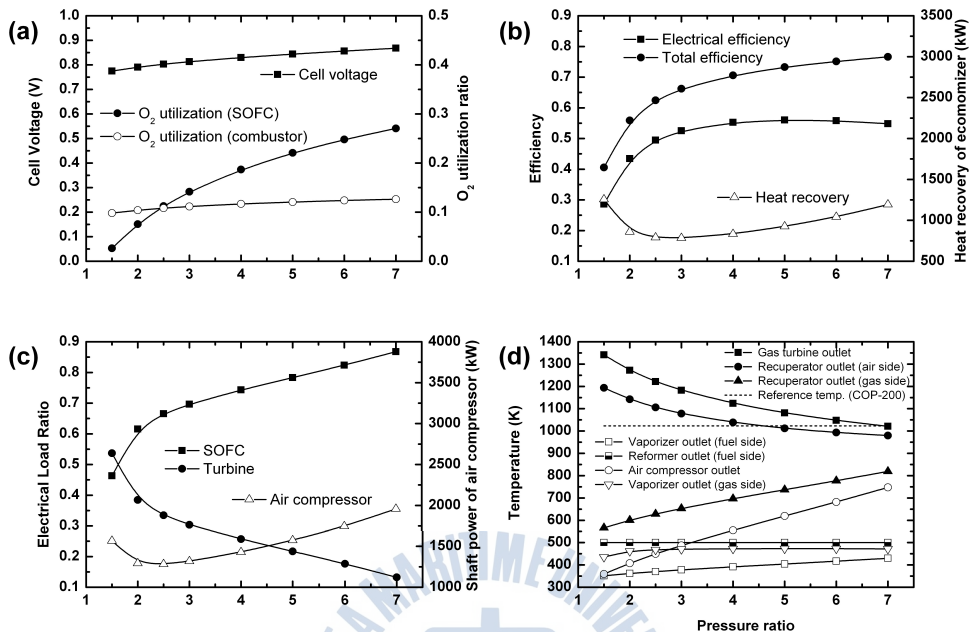


Fig. 4-24 Effect of turbine pressure ratio

(5) 예열기 온도효율에 대한 영향

Fig. 4-25은 작동온도=1223 K, 전류밀도=3000 A/m², 가스터빈 압력비=4, TIT=1448 K인 경우 시스템 특성에 대한 예열기 온도효율의 영향을 나타낸 것이다.

예열기 온도효율의 증가는 스택에 공급되는 공기온도의 상승(참조 Fig. (d))을 의미하므로 냉각 공기량이 증가하여 스택의 산소 이용률이 감소하게 됨을 Fig. (a)에서 볼 수 있다. 그러나 셀의 유기전압에는 큰 변화가 없다.

Fig. (b)는 예열기 온도효율의 증가와 함께 전기적 효율은 거의 변화가 없으나 총 효율은 감소하는 경향을 보여준다. 전기적 효율에 변화가 없는 것은 스택의 유기전압이 거의 일정하고 부하 분담률의 변화도 다른 파라메타에 비하여 크지 않기 때문이다. 반면 총효율이 감소하는 것은 연소 가스량의 증가에도 불구하고 에코노마이저 입구온도가 감소(Fig. (d)의 공기에열기 출구 가스온도 참조)하는 영향이 크게 작용하기

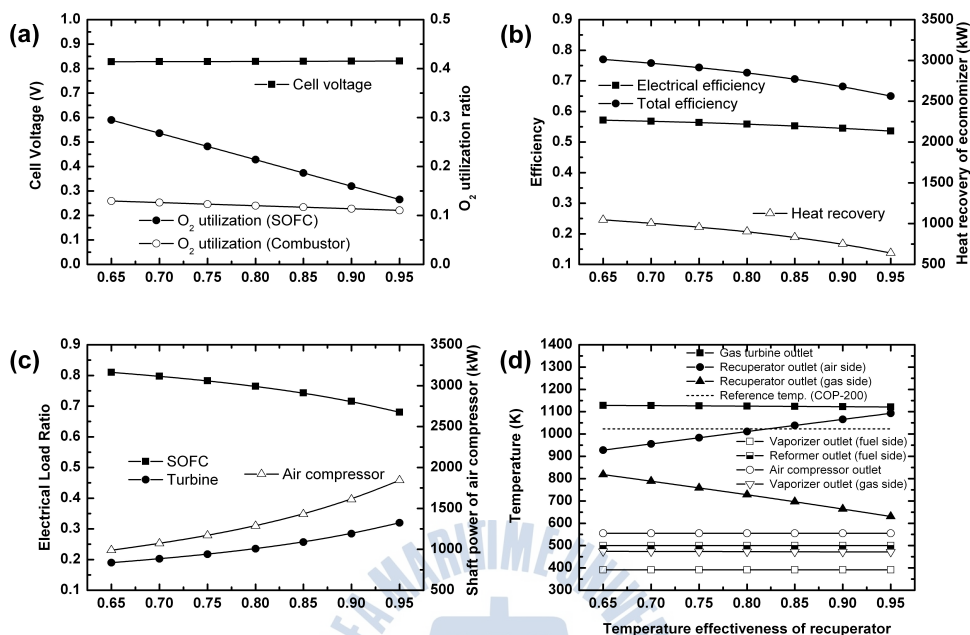


Fig. 4-25 Effect of temperature effectiveness for recuperator

때문이다.

예열기 온도효율이 커짐에 따라 가스터빈에 유입되는 연소 가스량은 늘어나고 가스터빈의 출력과 부하 분담률은 증가하나 그 변화는 다른 변수들의 영향보다 크지 않음을 Fig. (c)는 보여준다.

Fig. (d)는 예열기 출구 공기온도가 스택 공급유체 최저온도 한계선을 하회하는 온도효율 0.825 이하 영역에서의 운전이 위험함을 보여준다.

(6) TIT에 대한 영향

Fig. 4-26는 작동온도=1223 K, 전류밀도=3000 A/m², 가스터빈 압력비=4, 예열기 온도효율=0.85인 경우 시스템 특성에 대한 TIT의 영향을 나타낸 것이다.

TIT의 상승에 따라 스택의 유기전압은 거의 변화가 없지만 스택의 산소이용률이 감소하게 됨을 Fig. (a)는 보여준다. 스택의 산소이용률이 감

소하는 것은 스택에 공급되는 공기의 온도가 높아져(참조 Fig. (d)) 냉각 작용도 겸하는 공기의 소요량이 증가(참조 Fig. (c))하기 때문이다.

Fig. (b)는 TIT의 상승에 따라 감소하는 전기적 효율과 총 효율의 변화를 보여주나 총 효율의 감소율은 그다지 크지 않다. 전기적 효율이 감소하는 것은 유기전압 일정에도 불구하고 효율이 높은 스택의 부하 분담률은 작아지고 효율이 낮은 가스터빈의 부하 분담률은 커지기 때문이다. 그러나 총 효율의 감소율이 그다지 크지 않은 것은 가스유량의 증가로 에코노마이저의 회수 열량이 늘어나기 때문이다.

TIT의 증가와 함께 유입되는 가스터빈의 연소 가스량도 늘어나 가스터빈의 출력과 부하 분담률이 상승하게 됨을 Fig. (c)는 보여준다.

Fig. (d)는 TIT의 변화에 따라 스택에 공급되는 공기 온도가 최저온도 한계선을 하회하는 위험한 영역의 존재를 보여준다.

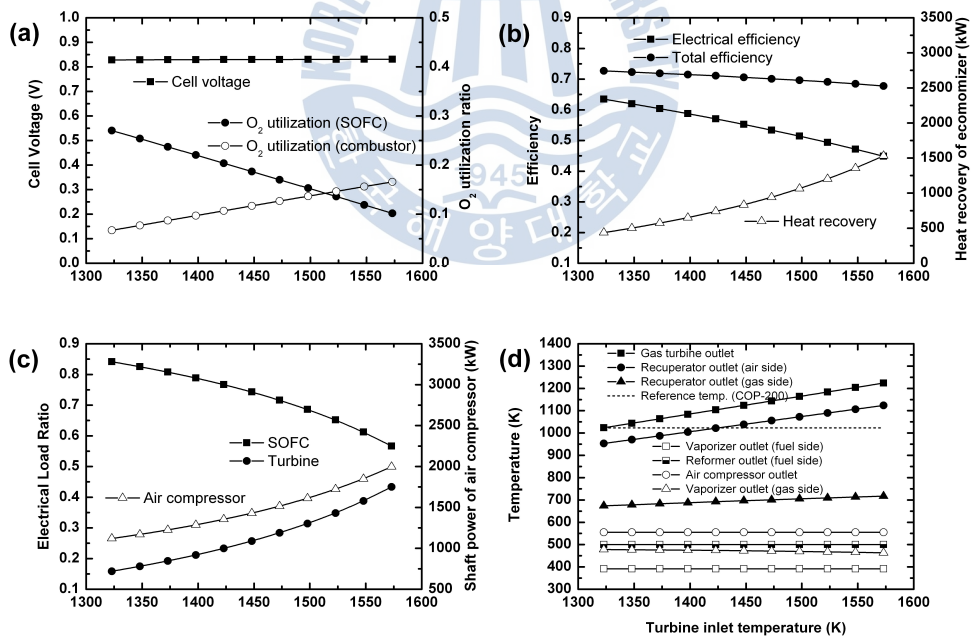


Fig. 4-26 Effect of turbine inlet temperature

(7) 성능 비교

Fig. 4-27 (a), (b)는 본 시스템의 성능 특성을 같은 조건에 대한 메탄의 결과[12]와 비교하여 나타낸 것이다. 유기전압, 스택의 산소 이용률, 전기적 효율 및 총 효율의 비교 결과는 성능 검토 변수들과는 무관하게 연료의 종류에 따라 동일한 경향을 보인다.

Fig. (a)에서 유기전압이 약간의 다른 것은 두 연료의 개질온도와 양론상의 S/C가 달라 개질기 후단의 가스 조성에 차이를 보이기 때문으로 메탄올의 경우가 전 범위에서 약간 높게 나타난다. 이로 인하여 스택 산소 이용률도 메탄올의 경우가 높게 나타난다.

Fig. (b)는 메탄올의 전기적 효율이 메탄보다 높으나 총 효율에서는 반대의 경향으로 나타남을 보여준다. 메탄올 연료가 전기적 효율에서 다소 높게 나타나는 것은 셀의 유기전압이 약간 높은 것과 아울러 메탄의 시스템과 다르게 스택과 연소기 사이에 개질기를 두지 않아도 메탄올 시스템의 구성이 가능하여 TIT 일정을 위한 연소기의 소요 연료량이 감소하기 때문이다. 즉, 메탄 연료는 개질 온도가 높아 개질기와 예열기를 가스터빈 후단에 모두 설치하는 시스템의 구성은 불가능하기 때문이다. 한편 TIT를 높이면 메탄의 경우도 가능하겠지만 본 하이브리드시스템의 검토 범위 내에서는 가스터빈, 예열기, 개질기의 내열 한계에 문제가 발생하게 된다. 또한 메탄 연료의 총 효율이 높게 나타나는 것은 가스터빈 후단의 에코노마이저에서 회수 가능한 열량이 증가하기 때문이다. 즉, 메탄올 시스템의 경우는 가스터빈 후단에서 개질기, 연료 증발기의 추가적인 열원이 요구되기 때문이다.

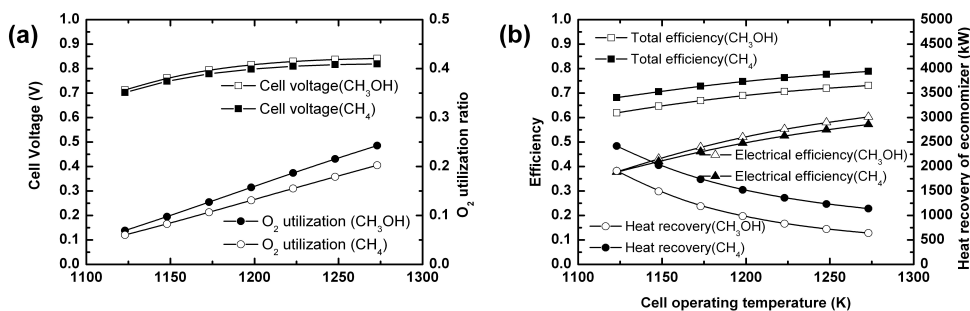


Fig. 4-27 Performance comparison on cell operating temperature

(8) 결과 정리

본 항에서는 액체연료인 메탄올을 수소운반체로 사용한 연료전지(SOFC)와 가스터빈 하이브리드시스템의 구성과 성능평가에 대한 시뮬레이션으로 스택의 작동온도와 전류밀도, 가스터빈 압력비, 공기에열기 온도효율 그리고 TIT가 시스템의 성능에 미치는 영향 등을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 메탄올 연료의 성능 특성은 메탄 연료의 경우와 정성적으로 거의 동일한 변화 경향을 보여 준다.

(2) 유기전압과 전기적 효율은 메탄 연료와 비교하여 메탄올 연료가 약간 높게 나타난다.

(3) 총 효율은 메탄 연료와 비교하여 메탄올 연료가 낮게 나타난다.

4.1.6 DME 연료형 SOFC시스템

(1) 시스템 구성

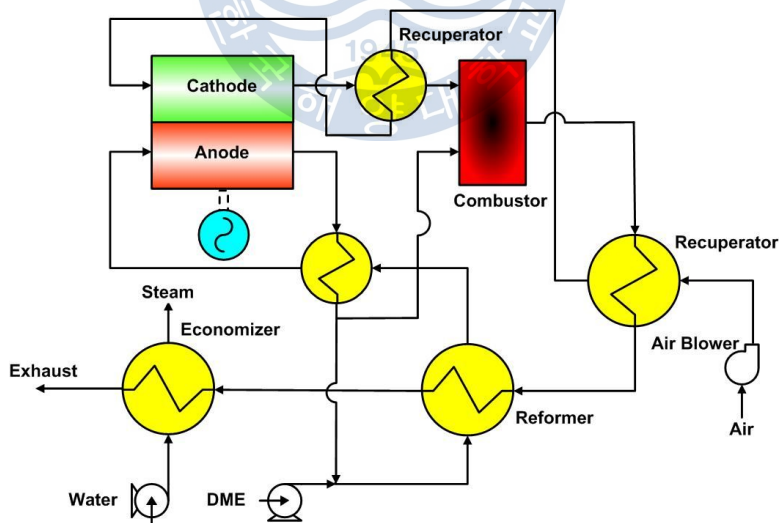


Fig. 4-28 Layout of DME fueled SOFC system

Fig. 4-28는 DME 연료형 SOFC시스템의 구성도이며 개질기는 재순환 수증기 외부개질방식을 채택하고 있다.

상압 하에서 기체 상태인 DME는 다량의 수증기를 함유하고 있는 연료극 출구가스와 혼합되며 개질기와 예열기를 거쳐 연료극으로 보내어진다. 연료극의 출구가스는 예열기의 현열 열원으로 사용되고 S/C의 비율에 따라 개질기 및 연소기로 송출된다. 전기화학 반응용 산소는 공기의 형태로 송풍기와 1, 2단의 예열기를 거쳐 셀의 공기극으로 보내어진다. 또한 공기는 스택의 냉각작용도 겸하게 된다. 연료극에 공급된 수소와 일산화탄소는 공기극과 전해질 층을 통과한 산소 음이온과 전기화학 반응하여 수증기와 이산화탄소를 생성하면서 전자를 방출하게 된다. 연료극 출구의 미반응가스는 2단 공기예열기를 거친 공기극의 출구가스와 연소기에서 혼합 연소되며 고온의 연소가스는 1단 공기예열기, 개질기, 증기발생기의 열원으로 재사용되고 외부로 토출된다. 공기극 입구온도는 스택 공급유체 최저온도(COT-200 K)로 하였고, 1단 공기예열기의 출구 온도는 예열부하의 적절한 분담에 따라 COT-500 K로 하였다. 개질기 작동온도는 500 K, 그리고 본 연료전지시스템의 전기적 출력은 3,000 kW를 기준으로 하였다.

본 시스템 성능해석에 사용한 조건들은 Table 4-5와 같다.

본 항에서는 본 시뮬레이션 모델을 사용하여 셀의 작동온도와 전류밀도, S/C, 수소연료 이용률이 시스템의 성능에 미치는 영향을 검토하고 있다.

Table 4-5 Setting Parameters for the lumped analysis.

Electrical output (kW)	3000
Anode thickness (μm)	200
Cathode thickness (μm)	2000
Electrolyte thickness (μm)	20
Limiting current density (A/m^2)	9000
Inverter efficiency (%)	95
Economizer gas outlet temperature (K)	473.15
Steaming pressure (kPa)	700
Air blower adiabatic efficiency (%)	75
Air blower mechanical efficiency (%)	90
Air blower motor efficiency (%)	95
Fuel feeder adiabatic efficiency (%)	75
Fuel feeder mechanical efficiency (%)	90
Fuel feeder motor efficiency (%)	95
Reformer pressure drop(air side) (%)	2
Reformer pressure drop(fuel side) (%)	2
Stack pressure drop(air side) (%)	6
Stack pressure drop(fuel side) (%)	6
Recuperator1 pressure drop(air side) (%)	3
Recuperator1 pressure drop(gas side) (%)	2
Recuperator2 pressure drop(air side) (%)	3
Recuperator2 pressure drop(gas side) (%)	2
Pre-heater pressure drop(fuel side) (%)	2
Pre-heater pressure drop(gas side) (%)	2
Combustor pressure drop(air side) (%)	2
Combustor pressure drop(fuel side) (%)	2
Mixer pressure drop (%)	2
Economizer pressure drop(gas side) (%)	2
Ambient temperature (K)	298.15
Ambient pressure (kPa)	101

(2) 셀의 작동온도와 전류밀도, S/C, 수소연료 이용률에 대한 영향

Fig. 4-29, 30, 31, 32는 작동온도=1223 K, 전류밀도=3000 A/m^2 , S/C=2, 수소연료 이용률=80%인 경우 시스템 특성에 대한 스택 작동온도와 전류밀도, S/C, 수소연료 이용률의 영향을 나타낸 것으로 Fig. (a)는 셀의 유기전압과 공급공기의 산소이용률을 Fig. (b)는 시스템의 전기

적 효율과 열회수를 포함한 총 효율 그리고 Fig. (c)는 각부의 온도변화를 나타낸 것이다.

Fig.들은 4.1.4 메탄을 연료형 SOFC시스템의 결과와 같은 경향을 보이므로 추가적인 설명은 생략한다.

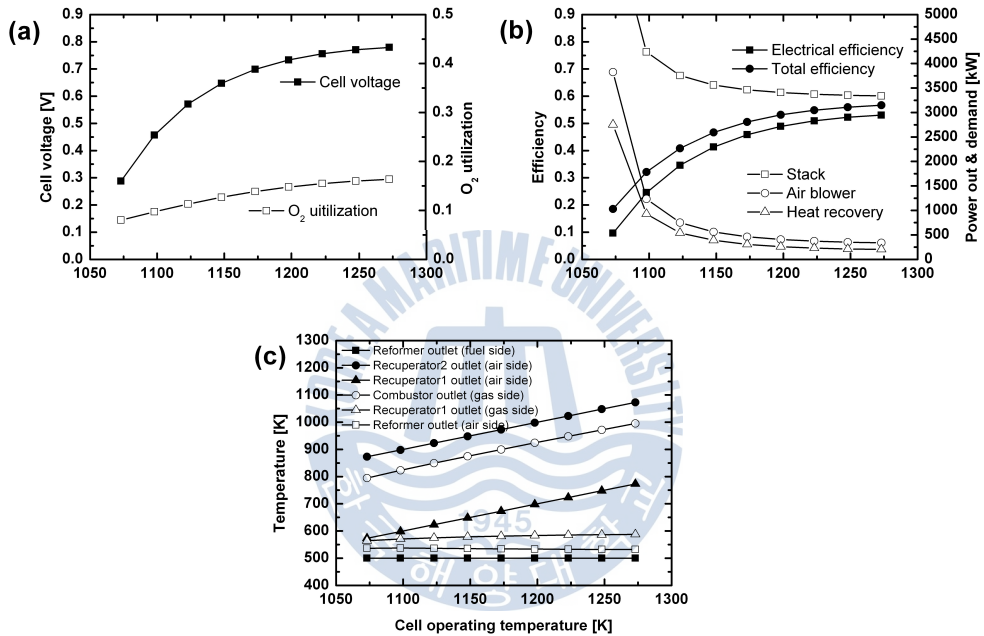
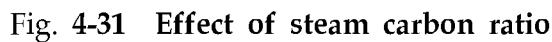
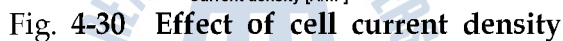


Fig. 4-29 Effect of cell operating temperature



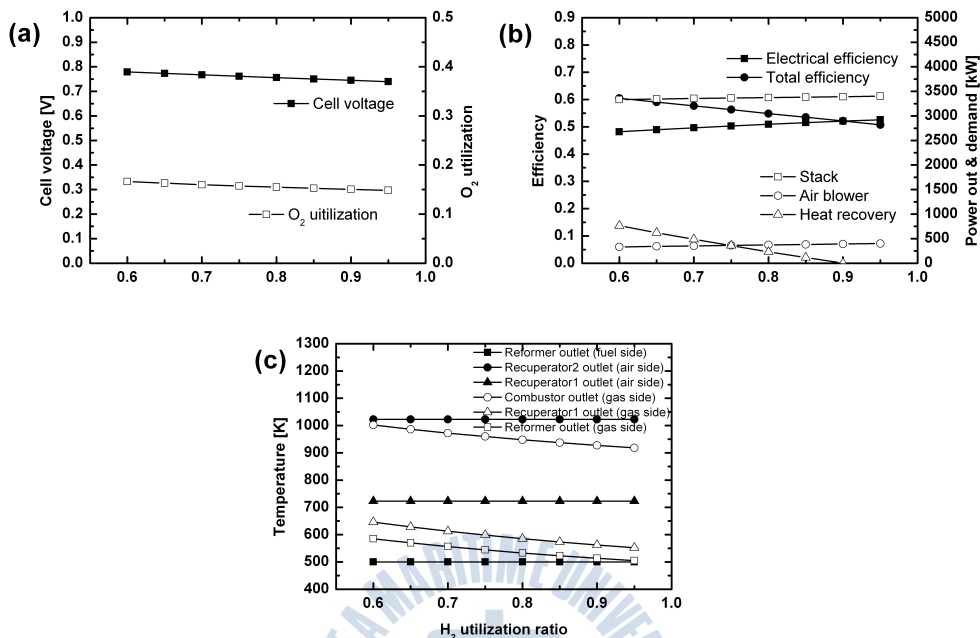


Fig. 4-32 Effect of H_2 utilization ratio

4.1.7 대표적 연료의 성능 특성 비교

본 항에서는 탄화수소 및 알코올계 연료 중 대표적 특징을 나타내는 메탄, 메탄올, 가솔린의 대용연료인 이소옥탄에 대하여 고체산화물형 연료전지(SOFC) 시스템의 성능 특성을 비교한다. 디젤의 대용연료인 헥사데케인과 가솔린의 대용연료인 이소옥탄은 비슷한 성능 특성을 보이므로 고탄소분자의 대표적 연료로 가솔린을 선택하였다. 마찬가지로 메탄올과 DME는 비슷한 성능 특성을 보이므로 알코올계의 대표적 연료로 메탄올을 선택하였다.

(1) 셀의 작동온도와 전류밀도, S/C, 수소연료 이용률에 대한 비교

Fig. 4-33, 34, 35, 36은 상기 3가지 연료에 대하여 작동온도=1,223 K, 전류밀도=3,000 A/m², S/C=3, 수소연료 이용률=80%인 조건으로 시스템 성능 특성을 셀의 작동온도와 전류밀도, S/C, 수소연료 이용률에 대하여 비교하여 나타낸 것이다. Fig. (a)는 셀의 유기전압과 공급공기의

산소이용률을, Fig. (b)는 시스템의 효율과 스택의 출력 및 블로워 소요 동력을 나타낸 것이다.

그림들로부터 유기전압은 메탄올, 메탄, 가솔린 순으로 높으며 전기적 출력에서는 메탄, 가솔린, 메탄올 순으로 높게 나타난다. 이들 유기전압의 대소는 개질가스 중의 반응 연료(수소와 일산화탄소)의 몰 분율에 의하여 네른스트 식의 가역 개회로전압이 달라지고 또한 활성화 과전압도 영향을 받기 때문이다. 그러나 유기전압과 다르게 전기적 효율의 순서가 바뀌는 것은 Table 4-6에서 나타낸 바와 같이 연료의 단위 몰에 대한 단위 발열량당의 수소의 몰 수가 다르기 때문이다.

Table 4-6 The moles of hydrogen per the calorific value on mole of fuel

개질 반응식(최종)	연료의 단위 몰에 대한 단위 발열량(HC)당 수소 몰 수	결과
$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	$4/(\text{HC}_{\text{CH}_4})$	4.9832
$\text{C}_8\text{H}_{18} + 16\text{H}_2\text{O} = 8\text{CO}_2 + 25\text{H}_2$	$25/(\text{HC}_{\text{C}_8\text{H}_{18}})$	4.8870
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	$3/(\text{HC}_{\text{CH}_3\text{OH}})$	4.4358

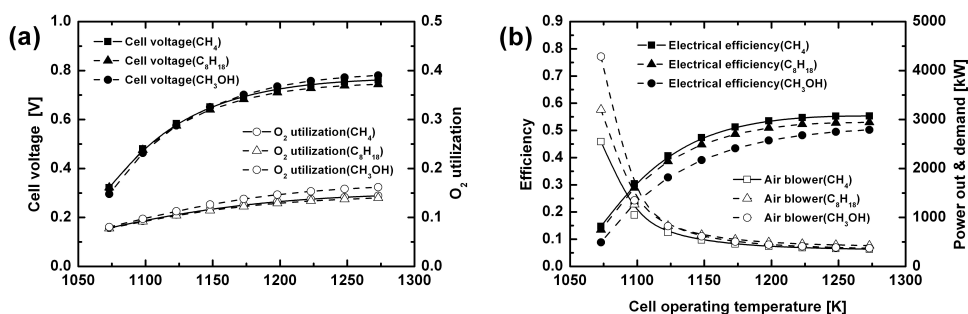


Fig. 4-33 Performance comparison on cell operating temp.

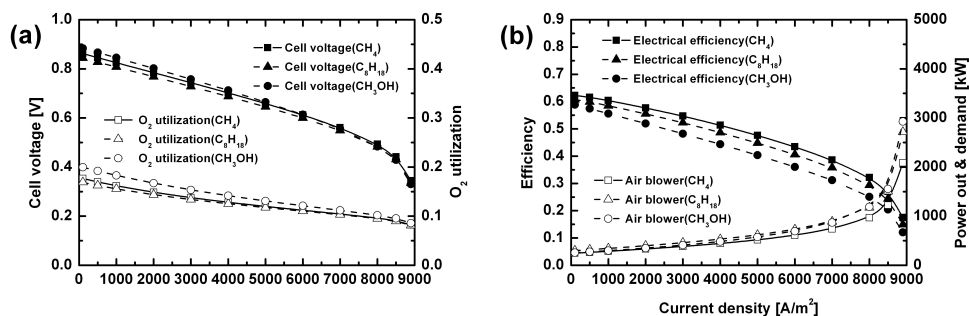


Fig. 4-34 Performance comparison on cell current density

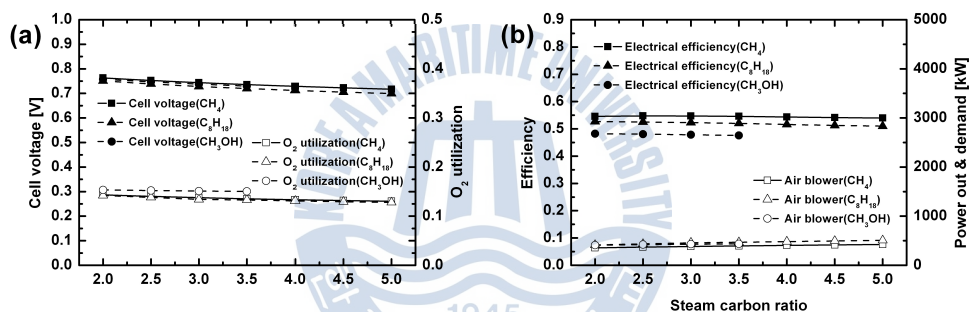


Fig. 4-35 Performance comparison on steam carbon ratio

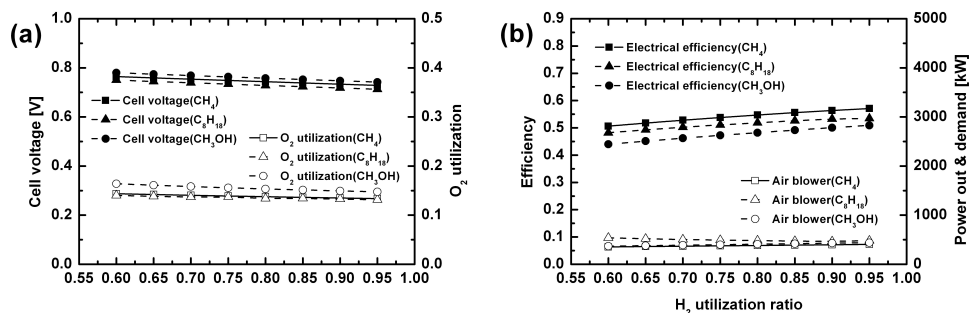


Fig. 4-36 Performance comparison on H₂ utilization ratio

(2) 연료에 대한 종합적 비교

Table 4-7은 중대형 연료전지 선박에 적합한 연료를 검토하기 위하여 상기의 효율성 이외에 저장성, 안전성, 경제성의 면을 평가한 것이다. 효율적 면은 상기에서 언급한 것과 같이 메탄, 가솔린, 메탄올 순이다. 저장성에 있어서 메탄은 LNG 또는 CNG 상태의 저장이 가능하나 LNG는 높은 열응력을 감내하는 탱크와 높은 단열설비가 그리고 CNG는 초고압의 압력용기가 필요하게 된다. 메탄올은 상온·상압에서 액체 상태이므로 저장성이 좋으나 부식성이 있어 SUS와 같은 고가의 재료를 사용해야 한다. 반면에 가솔린은 자동차의 연료탱크 정도로도 저장이 가능한 물질이다. 안전성에 있어서 메탄은 기체연료이므로 액체연료에 비하여 안전성에 불리하다. 그러나 연료전지는 결국 기체연료를 사용하게 되므로 준비되는 안전설비는 메탄에 대해서도 적용이 되므로 약간의 보완과 주의만으로 사용이 가능할 것으로 판단된다. 메탄올은 상온·상압에서 액체 상태이므로 비교적 안전하나 독성이 있으므로 그만큼 주의를 요한다. 이에 비하여 가솔린은 현재 소형 보트에 사용될 정도로 안전성이 있으나 휘발성이 강하여 약간의 주의는 필요하다. 연료단가의 경제성 면에 있어서 현재의 생산 체계에서는 메탄, 가솔린, 메탄올 순이다. 종합적으로 중요도를 고려하여 평가하면 메탄과 가솔린이 경쟁하며 다음으로 메탄올이다.

Table 4-7 Overall evaluation on fuels

평 가		CH ₄	CH ₃ OH	C ₈ H ₁₈
내 용	중요도			
효율(단독시스템)	A	A	C	B
저장성	B	C	B	A
안전성	A	B	B	A
경제성	A	A	C	B
총 합		A	B	A

Fig. 4-37는 외부 수증기 공급형 SOFC시스템의 구성도이다. 본 시스템에서는 개질을 위한 수증기 공급을 에코노마이저에서 발생된 수증기를 이용하고 있으며 개질 방식으로는 안전성을 고려하여 수증기 외부 개질방식을 채택하고 있다.

저장탱크로부터 송출된 메탄은 이코노마이저에서 발생된 수증기와 혼합되어 개질기로 보내어진다. 메탄은 고온의 개질기에서 수증기와 반응하여 고농도 수소의 혼합가스로 개질되고 셀의 연료극으로 송출된다. 공기는 전기화학반응용 및 스택의 냉각용으로 사용되며 송풍기와 예열기를 거쳐 셀의 공기극으로 보내어진다. 연료극에 공급된 수소와 일산화탄소는 공기극과 전해질 층을 거친 산소 음이온과의 전기화학 반응을 통하여 수증기, 이산화탄소와 전자를 방출하면서 연료의 화학적 에너지를 전력화한다. 그리고 연료극 출구가스는 연료예열기의 열원으로 사용된 후 연소기로 보내어진다. 스택에 공급된 잉여의 공기는 스택에서 발생하는 열을 흡수하여 스택의 작동온도와 동일한 온도로 토출되며 개질기의 열원으로 재활용된다. 연소기로 보내어진 연료극 출구가스에는 셀에서 미반응한 수소 및 일산화탄소 그리고 소량의 메탄이 포함되어 있어 공기극의 출구공기와 혼합 연소된다. 고온의 연소기 출구 가스는 대기로 방출되기에 앞서 공기 예열기, 에코노마이저의 열원으로 재활용된다. 여기서 스택의 공기극 입구 온도 즉, 공기예열기의 출구온도는 공급유체의 최저온도(COT-200)로 고정하였다.

본 시스템에서는 셀 내의 불균일한 온도분포 형성에 따른 열적 피로와 충격을 완화하기 위하여 스택에 공급되는 연료 온도를 한계 최저온도(스택 작동온도-200 K) 이상이 되도록 하고, 열교환기 등 부속 장치들은 재료의 열 내구성을 고려하여 1,223 K를 한계 최대온도로 하였다. 아울러 스택 작동온도는 내열성을 감안하여 최대 1,273 K로 그리고 시스템의 전기적 순 출력은 3,000 kW로 하였다.

본 시스템 성능해석에 사용한 조건들은 Table 4-8과 같다.

본 항에서는 본 시뮬레이션 모델을 사용하여 셀의 작동온도와 전류밀도, S/C, 수소연료 이용률이 시스템의 성능에 미치는 영향을 검토하고 수증기 재순환 방식과 비교하고 있다.

Table 4-8 Setting Parameters for the lumped analysis.

Electrical output (kW)	3000
Anode thickness (μm)	200
Cathode thickness (μm)	2000
Electrolyte thickness (μm)	20
Limiting current density (A/m^2)	9000
Inverter efficiency (%)	95
Reformer temperature effectiveness (%)	50
Recuperator2 temperature effectiveness (%)	78
Economizer gas outlet temperature (K)	423.15
Steaming pressure (kPa)	700
Air blower adiabatic efficiency (%)	75
Air blower mechanical efficiency (%)	90
Air blower motor efficiency (%)	95
Fuel feeder adiabatic efficiency (%)	75
Fuel feeder mechanical efficiency (%)	90
Fuel feeder motor efficiency (%)	95
Reformer pressure drop(air side) (%)	4
Reformer pressure drop(fuel side) (%)	2
Recuperator1 pressure drop(air side) (%)	4
Recuperator1 pressure drop(gas side) (%)	2
Stack pressure drop(air side) (%)	6
Stack pressure drop(fuel side) (%)	6
Recuperator2 pressure drop(fuel side) (%)	2
Recuperator2 pressure drop(gas side) (%)	2
Combustor pressure drop(air side) (%)	2
Combustor pressure drop(fuel side) (%)	2
Mixer pressure drop (%)	2
Economizer pressure drop(gas side) (%)	2
Ambient temperature (K)	298.15
Ambient pressure (kPa)	101

(2) 셀의 작동온도와 전류밀도, S/C, 수소연료 이용률에 대한 영향

Fig. 4-38, 39, 40, 41는 작동온도=1,223 K, 전류밀도=3,000 A/m^2 , S/C=3, 수소연료 이용률=80%인 경우 시스템 특성에 대한 스택의 작동 온도와 전류밀도, S/C, 수소연료 이용률의 영향을 개질 수증기 재순환 시스템의 결과와 비교하여 나타낸 것으로 Fig. (a)는 셀의 유기전압과 공급 공기의 산소이용률을, Fig. (b)는 시스템의 효율과 스택의 출력 및

블로워의 소요 동력을 그리고 Fig. (c)는 시스템 각부의 온도변화를 나타낸 것이다. Fig.들에 나타난 특성은 4.1.1-(2), (3), (4), (5)와 동일하므로 설명을 생략하고 수증기 재순환 시스템의 결과와 상이한 부분만을 기술한다.

Fig. (a)들에서 모든 조건에 대하여 외부 수증기 공급 방식이 수증기 재순환 방식보다 유기전압이 작으나 높게 나타난다. 이것은 외부 수증기 공급 방식이 순수 증기만 공급하는데 반하여 수증기 재순환 방식은 수증기와 함께 원치 않는 이산화탄소 등의 부가적 기체가 동반되어 들어가므로 수소 연료의 분압에서 외부 수증기 공급 방식이 크게 나타나기 때문이다.

Fig. (b)들에서 모든 조건에 대하여 외부 수증기 공급 방식은 수증기 재순환 방식보다 시스템의 전기적 효율이 낮다는 것을 알 수 있다. 이것은 재순환되는 연료극 출구가스에는 수증기와 함께 다량의 미반응 연료인 수소와 일산화탄소도 같이 순환되므로 그만큼의 반응연료가 스택에서 절약되기 때문이다. 즉, 수증기 재순환 방식이 외부 수증기 공급 방식보다 공급 연료가 감소하기 때문이다. 수소연료 이용률의 영향에 대한 Fig. 4-41(b)에서 수소연료 이용률이 증가할수록 전기적 효율의 차이가 감소함을 알 수 있다. 이것은 전술한 바와 같이 수소연료 이용률이 증가할수록 연료극 출구가스의 미반응 연료량이 줄어 재순환되는 연료량도 감소하기 때문이다.

(3) 결과 정리

본 항은 개질용 수증기를 외부에서 공급한 고체산화물형 연료전지 시스템에 대한 스택의 작동온도와 전류밀도, S/C, 수소연료 이용률이 시스템의 성능 특성에 미치는 영향 등을 시뮬레이션을 통하여 검토하고, 재순환 수증기 방식의 시스템 결과와 비교한 것으로 계산범위 내에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 모든 조건에 대하여 외부 수증기 공급 방식은 수증기 재순환 방식보다 시스템의 전기적 효율이 낮다.

(2) 수소연료 이용률이 증가할수록 외부 수증기 공급 방식의 전기적

효율은 수증기 재순환 방식의 전기적 효율에 근접한다.

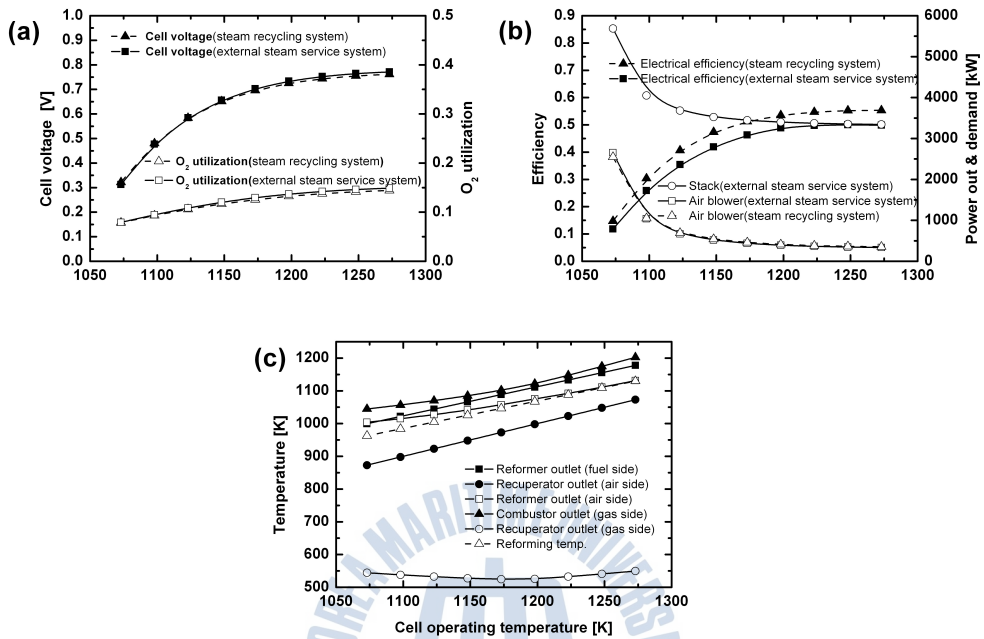


Fig. 4-38 Effect of cell operating temperature

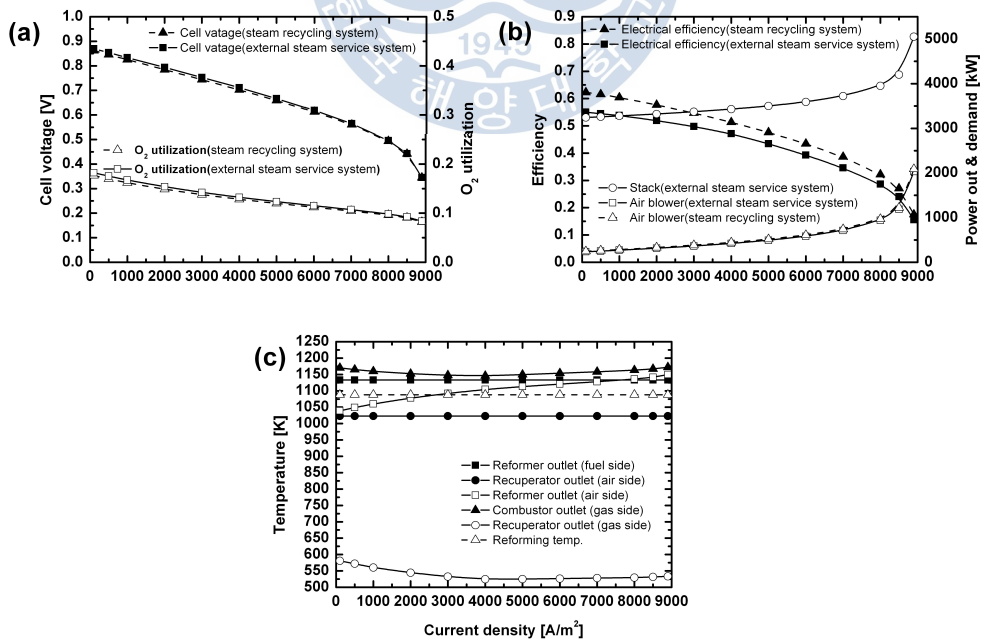


Fig. 4-39 Effect of cell current density

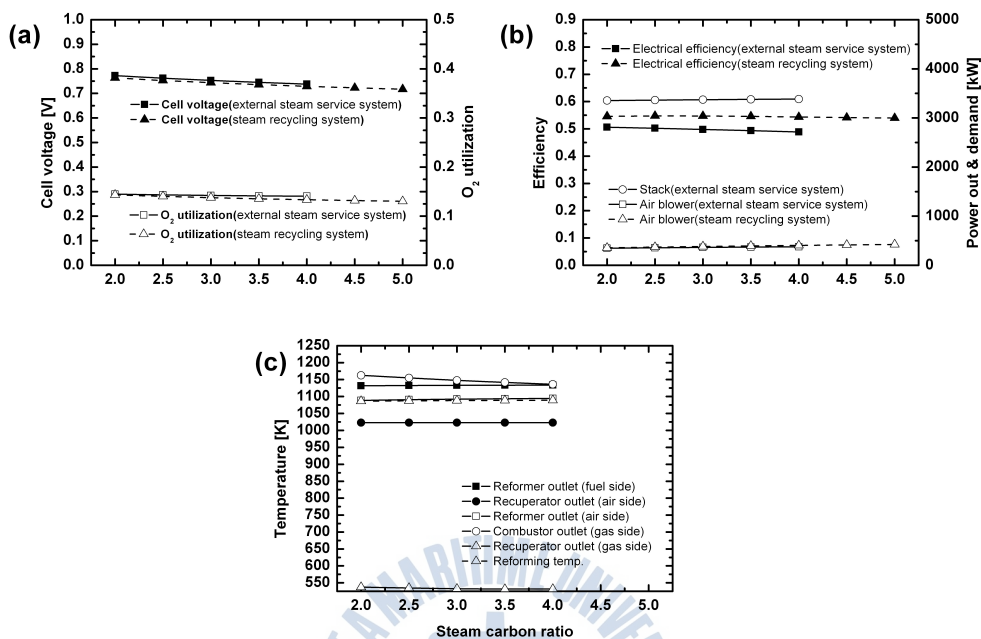


Fig. 4-40 Effect of steam carbon ratio

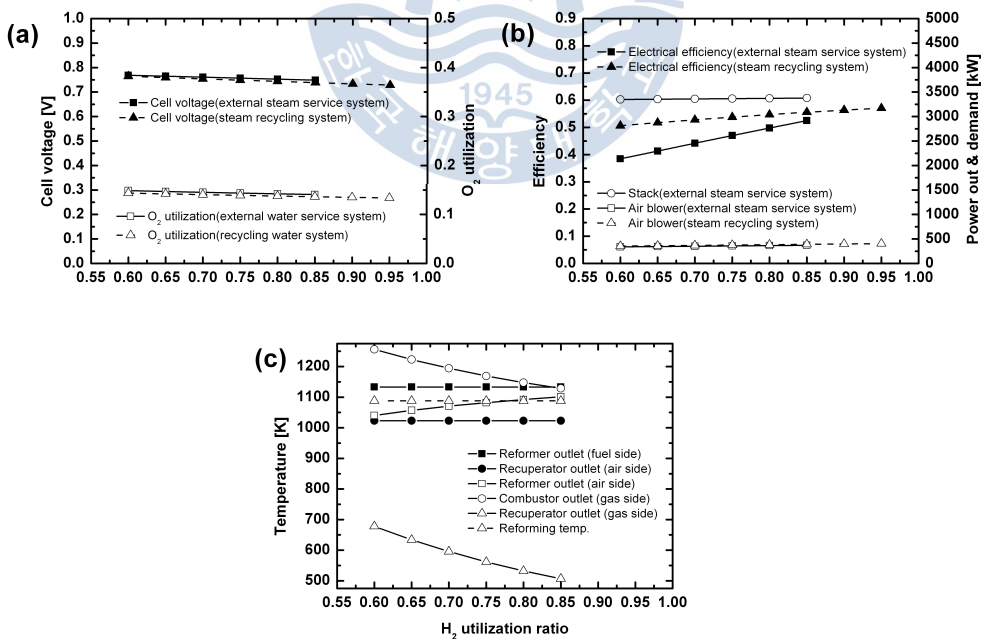


Fig. 4-41 Effect of H_2 utilization ratio

제5장 결론

석유에너지원의 고갈과 지구온난화 및 대기오염의 문제는 새로운 친환경적 에너지원과 이를 사용하기 위한 장치 및 시스템의 개발에 대한 필요성을 부각시키고 있다. 이런 요구에 따라 동력발생 장치들은 탄화수소계 연료에서 신재생에너지로 변화를 모색하고 있으며 대표적 동력발생장치인 내연기관도 전기추진 방식으로 변화하는 물결을 맞고 있다. 최근 IMO는 대기오염방지협약(MARPOL Annex VI)을 통하여 대기오염물질 배출 규제치를 정하고 허용기준치 이상을 배출하는 400 GT이상의 선박에 대하여 단계적 운항금지를 시행하고 있다. 또한 일부 지역에서는 지역규정에 따라 훨씬 강화된 규제치를 적용하고 있으며 IMO의 규제치도 점진적인 상향 조정이 불가피할 것으로 보인다. 이와 같은 시대적 흐름에서 해상용 수송장치인 선박에 있어서도 친환경성은 당장 해결해야 할 현실적 문제로 다가와 있다. 현재는 연료유 처리 및 내연기관의 효율 개선 등으로 대응하고 있지만 무공해 실현의 근본적 대책은 되지 못하므로 수소를 연료로 하는 연료전지시스템과 같은 새로운 추진동력체계의 도입이 신중히 검토되어야 한다.

고효율 및 친환경성의 장점을 가진 연료전지시스템은 자동차에 채용되어 상품화 단계에 이르고 있으나 선박에 대한 적용은 시험단계에 머물고 있다. 선박의 경우는 크기, 항행구역, 용도에 따라 동력발생장치에 요구되는 특성이 각기 다르므로 적합한 연료전지의 종류, 가용 연료, 시스템 구성이 자동차와 같이 일률적일 수 없으며 특히 고립되어 외부의 지원을 원활히 받을 수 없는 특수성으로 장치 및 시스템은 육상보다 엄한 안전성 기준을 갖도록 설계되어야 한다. 연료전지시스템을 선박에 도입하는 실행적 단계에 앞서 적합한 연료전지시스템과 가용 연료의 특성에 대한 개괄적인 평가와 구체적인 자료의 축적이 요구된다.

본 논문은 탄화수소계 및 알코올계 연료의 수증기 개질특성과 그 연료로 한 고체산화물형 연료전지(SOFC) 시스템의 구성과 성능평가에 대한 시뮬레이션 모델링을 통하여 스택의 작동온도와 전류밀도, S/C, 수소연료 이용률이 시스템의 특성에 미치는 영향 등을 검토·비교한 것으로 계산범위 내에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

제3장에서 기술한 연료의 수증기 개질 특성에 대한 주요 결과는 아래

와 같이 요약된다.

(1) 탄화수소계 연료인 메탄, 가솔린, 디젤유는 반응온도의 증가에 따라 연료의 개질률, 수소 및 일산화탄소 생성률이 연동하여 증가되며 수소의 최고 생성률에 해당하는 반응온도는 1000K 근방이다.

(2) 알코올계 연료인 메탄올과 DME는 유사한 수증기 개질 거동을 보이며 검토된 연료들 중에 수소의 최고 생성률에 해당하는 반응온도가 가장 낮다. 그에 반해 에탄올의 개질온도는 메탄올, DME 보다는 높고 탄화수소계 연료보다는 낮은 경향을 보인다.

(3) S/C의 증가는 개질반응과 전이반응을 촉진시켜 수소의 생성률을 높이며 수소의 최고 생성률에 해당하는 반응온도를 낮추는데 반해, 반응압력의 증가는 수소의 생성률을 낮추고 반응온도를 높인다.

4.1.1에서 기술한 메탄 연료형 SOFC시스템모델링과 성능평가에 대한 결과는 다음과 같이 요약된다.

(1) 시스템의 효율은 유기전압과 산소이용률이 크게 영향을 받으며 이 값이 클수록 효율은 증가한다.

(2) 시스템의 효율은 셀의 작동온도와 수소연료이용률이 낮을수록 전류밀도가 높을수록 감소하지만 개질기 S/C에 의한 영향은 그다지 크지 않다.

가솔린 연료형 SOFC시스템 성능평가에 대한 결과는 4.1.2에서 기술한 바와 같이 요약된다.

(1) 시스템의 성능 특성은 메탄 연료의 경우와 유사한 경향을 보이거나 유기전압과 효율에서 작은 차이로 가솔린의 경우가 항상 작았다.

4.1.4에서 기술한 메탄올 연료형 SOFC시스템모델링과 성능평가에 대한 결과는 아래와 같이 요약된다.

(1) 메탄올 연료의 성능 특성은 메탄의 경우와 거의 동일한 변화 경향을 보여준다.

(2) 메탄올의 경우 열에너지의 활용도가 높고 회수 열량이 크기 때문에 가스 또는 스팀 터빈을 복합한 시스템을 통하여 전기적 효율 개선의 가능성을 보인다.

메탄올 연료형 SOFC/GT하이브리드시스템 성능평가에 대한 결과는

4.1.5에서 기술한 바와 같이 요약된다.

(1) 메탄을 연료의 하이브리드 시스템 성능 특성은 메탄 연료의 경우와 비교하여 비슷한 경향을 보이나, 유기전압과 전기적 효율은 메탄을 연료의 경우가 약간 높게 나타난다.

4.1.7에서 기술한 대표적 연료의 성능 특성 비교에 대한 결과는 다음과 같이 요약된다.

(1) 전기적 효율과 경제적 측면에서 메탄, 가솔린, 메탄올 순으로 높게 나타난다.

(2) 저장성 및 안전성 측면에서 가솔린, 메탄올, 메탄 순으로 높게 나타난다.

(3) 종합적인 중요도를 고려하면 메탄과 가솔린이 경쟁하며 다음으로 메탄올이다.

4.2에서 기술한 재순환 수증기 개질 방식과 외부 수증기 개질 방식에 대한 결과는 아래와 같이 요약된다.

(1) 모든 조건에 대하여 외부 수증기 공급 방식은 수증기 재순환 방식보다 시스템의 전기적 효율이 낮다.

(2) 수소연료이용률이 증가할수록 외부 수증기 공급 방식의 전기적 효율은 수증기 재순환 방식의 전기적 효율에 근접한다.

참 고 문 헌

- [1] 김명환, “선박 동력발생용 연료전지시스템 기술개발의 전망에 대한 고찰”, (사)한국마린엔지니어링학회지, 제 31권, 제 8호, pp. 924-931, 2007.
- [2] 김명환, “안전성을 고려한 선박용 SOFC시스템의 성능해석에 관한 연구”, (사)한국마린엔지니어링학회지, 제 33권, 제 2호, pp.233-243, 2009.
- [3] James Larminie, Andrew Dicks, Fuel Cell Systems Explained, Wiley, 2003
- [4] Gunther Kolb, Fuel Processing, WILEY-VCH, 2008
- [5] T. Aicher, B. Lenz, F. Gschnell, U. Groos, F. Feferici, L. Caprile, L. Parodi, “Fuel processors for fuel cell APU application”, Journal of Power Sources, Vol. 154, pp. 503-508, 2006.
- [6] Qimin Ming, Todd Healey, Lloyd Allen, Patricia Irving, “Steam reforming of hydrocarbon fuels”, Catalysis Today, Vol. 77, pp. 51-64, 2002.
- [7] Finn Joensen, Jens R. Rostrup-Nielsen, “Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells”, Journal of Power Sources, Vol. 105, pp. 195-201, 2002.
- [8] W. Wiese, B. Emonts, R. Peters, “Methanol steam reforming in a fuel cell drive system”, Journal of Power Sources, Vol. 84, pp. 187-193, 1999.
- [9] Yong-Kul Lee, Kyoung-Suk Kim, Jin-Goo Ahn, In-Hyuk Son, Woo-Cheol Shin, “Hydrogen production from ethanol over Co/ZnO catalyst in a multi-layered reformer”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, pp. 1147-1151, 2010.
- [10] Cal L. Yaws , The Yaws handbook of thermodynamic properties for hydrocarbons and chemicals , Gulf Publishing Company, 2006
- [11] 공상준, 남석우, 윤성필, 한중희, 임태훈, 홍성안, “SOFCs용 메탄 개질기 개발”, (사)한국에너지공학회 춘계학술발표회 논문집, pp. 137-142, 2004.
- [12] 김명환, “선박동력용 SOFC/GT 하이브리드시스템의 성능 및 안전성 해석”, (사)한국마린엔지니어링학회지, 제 33권, 제 4호, pp. 484-496, 2009.

감사의 글

입학이 엇그제 같은데 벌써 2년이란 시간이 흐르고 그 결과물이 세상에 나왔습니다.

본 논문이 완성되기까지 모든 면에서 부족한 저를 항상 따뜻한 사랑과 정으로 보살펴주시고 학문적, 정신적으로 많은 가르침을 주신 김명환 교수님께 진심으로 감사드립니다.

또한, 바쁘신 가운데 많은 조언과 아낌없는 가르침으로 도움을 주신 임태우 교수님께 깊이 감사드립니다.

본 논문이 완성될 있도록 많은 조언과 세심한 관심 그리고 사회초년생을 위한 가르침을 주신 길병래 교수님, 긍정을 말씀으로 학업생활에 있어 즐거움을 가르쳐 주신 김종수 교수님, 항상 배려해주시고 따뜻한 조언을 해주신 오세진 교수님께 감사드립니다. 또한, 선박용 연료전지시스템을 연구함에 있어 도움을 주신 박상균 박사님께도 감사의 말을 전하고 싶습니다.

힘들고 어려울 때 언제나 한 가족처럼 옆에서 격려와 도움을 주신 연구실의 김선희 선배님, 이경진 동기님, 박성철, 손성욱 후배님께 감사를 드립니다.

끝으로 지금까지 항상 저를 믿고 응원해주신 아버님, 어머니를 비롯한 병인오빠, 병선이에게 진심으로 감사드리며 이 결실은 저를 이끌어 주신 모든 분들께 바칩니다. 베풀어 주신 사랑 앞으로 갚으며 살아가겠습니다. 감사합니다.